

**Hochauflösende Studie der Veränderungen des Eintrags von
Schadstoffen in die Umwelt an Sedimentkernen der Urftalsperre,
Nordrhein-Westfalen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Der Universität zu Köln

vorgelegt von

Hella Rüs Kamp

aus Velbert

Köln 2002

Berichterstatter: PD Dr. Lorenz Schwark

Prof. Dr. Detlev Leythaeuser

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2003

Danksagung

Die vorliegende Arbeit im Rahmen des SFB 419 an der Universität zu Köln „Umweltprobleme eines industriellen Ballungsraumes-naturwissenschaftliche Lösungsstrategien und sozio-ökonomische Implikationen“ entstand auf Anregung von Herrn Dr. Schwark und Herrn Prof. Leythaeuser. Herrn Schwark möchte ich an dieser Stelle besonders für die hervorragende Betreuung, ständige Diskussionsbereitschaft und viele wertvolle Anregungen zum Fortschritt der Arbeit danken.

Herrn Prof. Leythaeuser danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Biert vom Wasserverband Eifel-Rur für die Hilfsbereitschaft bei der Organisation und die tatkräftige Unterstützung bei diversen Probenahmen, sowie die Überlassung der Wasserstandsmessdaten der Urfttalsperre. Ebenso bedanken möchte ich mich bei Herrn Polcyk und Herrn Lange, die mir wertvolle Informationen über die Entwicklung des WVER zukommen ließen.

Besonders herzlich danken möchte ich meinen beiden Tauchern Jürgen Wieke und Edgar Reiser, ohne die die Probenahme in der Urfttalsperre nie so problemlos abgelaufen wäre.

Herrn Dr. Gerd Schröder vom ISF Langenargen möchte ich danken für die Ermöglichung der Probenahme im Bodensee und die Unterstützung bei der Elementaranalytik sowie für seine ständige Hilfsbereitschaft.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „organische Geochemie“ des Geologischen Institutes gilt mein besonderer Dank für das angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft. Allen wissenschaftlichen Hilfskräften gebührt mein aufrichtiger Dank für die Übernahme wichtiger, zeitintensiver Aufgaben, die nicht immer eine „persönliche Herausforderung“ darstellten. Ohne euch würde ich heute noch extrahieren, Etiketten kleben und Proben- gläschen auswiegen. Renate Lösing, Dipl. Chem.-Ing. Bianca Stapper und Dipl. Chem.-Ing. Yassin Hardi danke ich herzlich für die Unterstützung bei der chromatographischen Analytik und deren Auswertung. Nicole Juraschek danke für die Durchführung ihrer Diplomarbeit im Einzugsgebiet der Urfttalsperre und die damit verbundene wertvolle Ergänzung der Daten.

Neben aufschlussreichen fachbezogenen Diskussionen möchte ich Dipl. Geol. Guido Lüniger besonders dafür danken, dass meine Arbeit nicht diversen Computerviren und Würmern zum Opfer fiel. Dipl. Chem. Annette Regier möchte ich ganz besonders herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit und ihr Durchhaltevermögen bei der gemeinsamen Lösung auftretender Schwierigkeiten im wissenschaftlichen Arbeitsalltag danken sowie für den crash-Kurs in organischer Chemie.

Bei Herrn Bäumler bedanke ich mich ganz herzlich für die Herstellung der Dünnschliffe. Herrn Dr. Weckwerth (Institut für Mineralogie) möchte ich für die Isotopendaten der Kerne danken, Herrn Dr. Klein für die RFA-Messungen. Für die ICP-OES-Daten und ergänzende RFA sowie wertvolle Informationen über die Region Nordeifel danke ich Dipl. Chem. Jens Rosenbaum-Mertens (GH Essen) sehr herzlich. Dr. Brigitte Auer danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit in Sachen Probenahme und die Erweiterung meines biologischen Horizonts. Danken möchte ich ebenso Herrn Dr. Manfred Thönnessen für die Nutzung von Laborgeräten und Herrn Dr. Sven Oliver Franz für die Bereitstellung des Laserpartikelsizers.

Danken möchte ich zudem allen Mitarbeitern des SFB 419 für die Zusammenarbeit und ständige Diskussionsbereitschaft. Es freut mich sehr, dass ich die Möglichkeit hatte, diese Arbeit innerhalb eines fakultätsübergreifenden Projektes durchzuführen und somit eine Problemstellung und dessen Lösungsansätze unter verschiedensten Forschungsaspekten kennen zu lernen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich sehr herzlich für die finanzielle Unterstützung des SFB.

Frau Dipl. Geol. Yvonne Heinecke, Dipl. Geol. Nicole Juraschek und Dipl. Geol. Martina Duckensell möchte ich sehr herzlich für die Durchsicht meines Manuskriptes danken.

Ein ganz herzliches Dankeschön gilt meinen Eltern und meiner Familie. Meinem Mann Tobias danke ich sehr herzlich für die Ausdauer und die Gabe, immer den Überblick zu wahren. Meiner kleinen Tochter Louisa danke ich ganz herzlich, dass sie mich diese Arbeit vollenden ließ.

Zusammenfassung

Die vorliegende Studie zum Schadstoffeintrag in die Umwelt am Beispiel von Sedimentkernen der Urftalsperre entstand im Rahmen des SFB 419 an der Universität zu Köln. Ziel der Studie ist die Erstellung eines hochauflösenden Schadstoffprofils zum Vergleich mit Umweltschutzmaßnahmen, vorwiegend in Deutschland, der letzten 50 Jahre.

Innerhalb der Talsperre werden zwei Kerne beprobt und korreliert, um eine Charakterisierung des Ablagerungsmilieus der Talsperre zu erhalten. Die Möglichkeit einer hochauflösenden Datierung ist durch die Auswertung von Pegelständen der Talsperre gegeben und wird durch eine ^{137}Cs - und ^{210}Pb -Isotopenmessung ergänzt. So kann das Alter der Kerne auf 35 Jahre datiert werden. Zum Vergleich dazu wird ein Referenzkern des Bodensees herangezogen, der aufgrund optimaler Sedimentationsbedingungen eine problemlose Datierung durch Warvenzählung gewährleistet. Diese Möglichkeit ist bei den Talsperrensedimenten nicht gegeben. Dennoch können nach Erstellung eines sedimentologischen Profils mit Hilfe der Auswertung von Dünnschliffen bestimmte Eventlagen, wie Groblagen aufgrund von Niedrigwasserständen, in die Datierung mit einfließen.

Innerhalb des Ablagerungszeitraums der Kerne werden Eintragsprofile verschiedener organischer und anorganischer Schadstoffe erstellt. Hierzu zählen aliphatische Kohlenwasserstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB), Alkohole und Sterole sowie Schwermetalle, Phosphor und Stickstoff. Diese werden mit organischem Kohlenstoffgehalt (TOC), Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) und Schwefelgehalt (TS) korreliert. Die Sedimentkerne werden hierzu im cm-Abstand beprobt, mit organischen Lösemitteln extrahiert und mittels verschiedener chromatographischer Verfahren in ihre Einzelsubstanzen aufgetrennt. Nach der Quantifizierung der Schadstoffe werden die anthropogenen und geogenen Quellen ermittelt, sowie die Eintragswege. Am Extraktionsrückstand wird die Elementzusammensetzung mittels RFA bestimmt. Zunächst werden alle Schadstoffgruppen im Teufenplot ausgewertet, um einen Trend über den Zeitraum zu erhalten. Die Einzelsubstanz-Analytik und die Berechnung von Verhältnissen dieser untereinander erbringt Aufschlüsse über die Schadstoffquellen und Eintragswege. Das daraus resultierende Umweltverhalten wird anschließend mit konjunkturellen Veränderungen, der Gesetzgebung zum Umweltschutz und des Konsumverhaltens des Menschen korreliert. Die sich daraus ergebenden Erkenntnisse wiederum können Hinweise

auf die Wirksamkeit und Nachhaltigkeit von Gesetzen, sowie auf den Zeitraum zwischen Reduktion der Schadstoffe und ersten Rückgängen der Konzentrationen in der Umwelt. Innerhalb des Einzugsgebietes der Urftalsperre hat das Abwasserabgabengesetz und die damit verbundene Inbetriebnahme zahlreicher Kläranlagen sowie der Ausbau des Kanalnetzes die markanteste und nachhaltigste Reduktion des Schadstoffeintrags bewirkt.

Abstract

This investigation addresses processes associated with the introduction of contaminants into the environment employing sediment cores obtained from the Urft reservoir, in the Eifel region, NW-Germany. The project was conducted within the framework of the special research programme SFB 419 established at the University of Cologne. Aim of this study is to generate contaminant profiles at a temporal high resolution suitable for correlation with environmental monitoring and protection measures in Germany spanning the past 50 years.

At two locations within the Urft reservoir representative cores were taken and time-correlated in order to account for a characterization of the depositional environment. High resolution dating was achieved via records of water table position in the reservoir complemented by ^{137}Cs and ^{210}Pb age modelling. The time span covered by the reservoir cores was determined to 35 years using a combination of the above methods. A core from Lake Constance ideally suited for reconstruction of environmental changes, due to perfect age control based on varve counting, was analysed in parallel. Varve counting was not applicable to reservoir sediments. However, sedimentological profiles based on interpretation of thin sections allowed the identification of distinctive event layers serving as precise time markers. Events usually are represented by coarse sediment layers resulting from water table lowstands. These can be tied in with maintenance periods of precisely known age, routinely executed to control the on the reservoir dam.

For the period of deposition concentration profiles for a variety of organic and inorganic pollutants were generated. Pollutant classes include aliphatic hydrocarbons (HC), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated biphenyls (PCB), n-alcohols, sterols, trace metals, phosphorus and nitrogen. These were compared with temporal evolution of organic carbon (TOC), total carbon (TC) and total sulphur (TS). Sediment cores were sampled in cm-intervals and extracted with organic solvents. Extracts were fractionated and analysed by a combination of chromatographic techniques. Quantification of pollutants was followed by determination and apportionment of anthropogenic and geogenic sources accompanied by an identification of their mode and pathway of introduction into the environment. Solvent extraction residues were analysed by XRF for elemental composition.

Concentration of pollutant classes were determined corresponding to core depth to construct a pollution profile over time. Single compound analysis and calculation of concentration ratios (fingerprinting technique) yields information on potential sources and introduction pathways. Temporal evolution of pollutant concentrations over time was then discussed in

context with changes in industrial production techniques, environmental laws and regulations as well as the consumption behaviour and environmental awareness of the population. This allows drawing conclusions on the efficiency and sustainability of environmental regulations, as well as on response time between enforced emission reduction of pollutants and first recognizable diminishment of pollutant concentrations in sedimentary archives.

For the drainage area of the Urft reservoir the most pronounced improvement in environmental quality was achieved by introduction or technical upgrade of the sewage treatment systems enforced by the corresponding sewage regulation legislation (Abwasserabgabengesetz).

Danksagung

Zusammenfassung

Abstract

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1 Ziel der Studie	12
2. Stand der Forschung	12
3. Die Urftalsperre	13
3.1 Das Einzugsgebiet der Urftalsperre	16
3.2 Lagerstätten im Einzugsgebiet	17
3.3 Die Industriegeschichte der Nordeifel	17
3.4 Umweltgesetzgebung seit 1945	18
4. Methoden und Methodenentwicklung	20
4.1 Beprobung der Talsperre	20
4.1.1 Probennahme	20
4.1.2 Bohrkernaufnahme	21
4.2 Kernaufbereitung	22
4.2.1 Mikroskopie	22
4.2.2 Korngrößenanalyse	23
4.2.3 Spektrophotometrie	23
4.3 Datierung	24
4.3.1 Datierung mit ¹³⁷ Cs	24
4.3.2 Datierung mit ²¹⁰ Pb	25
4.4 Magnetische Suszeptibilität	26
4.5 Elementaranalytik	28
4.6 Extraktion	28
4.7 Organische Geochemie	30
4.7.1 Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie (MPLC)	30
4.7.2 Gaschromatographie (GC)	32
4.7.3 Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	32

4.7.4 TNT-Schnelltest	33
4.8 Anorganische Geochemie	33
4.8.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	33
4.8.2 Sequentielle Extraktion und ICP/OES	34
5. Ergebnisse	36
5.1 Urftalsperre	36
5.1.1 Sedimentologie und Datierung der Kerne	36
5.1.2 Elementaranalytik und magnetische Suszeptibilität	45
5.1.3 Extraktion	47
5.1.4 Aliphatische Kohlenwasserstoffe	48
5.1.4.1 n-Alkane	48
5.1.4.2 Hopane	55
5.1.4.3 Sterane und Diasterane	55
5.1.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe	57
5.1.6 Polychlorierte Biphenyle	62
5.1.7 Alkohole	64
5.1.7.1 Sterole	66
5.1.7.2 Nonylphenol	70
5.1.8 Anorganische Geochemie	71
5.2 Bodensee	75
5.2.1 Sedimentologie und Datierung der Kerne	75
5.2.2 Elementaranalytik und magnetische Suszeptibilität	77
5.2.3 Extraktion	78
6. Diskussion	80
6.1 Sedimentologie von Talsperrensedimenten und ihre Datierungsmöglichkeiten ...	80
6.2 Bulkparameter und organische Schadstoffe	83
6.3 Anorganische Schadstoffe	115
7. Ausblick	123
8. Literaturverzeichnis	127

Anhang

1. Einleitung

Die vorliegende Studie im Rahmen des Teilprojektes A2 des Sonderforschungsbereichs SFB 419 „Umweltprobleme eines industriellen Ballungsraums: Naturwissenschaftliche und sozioökonomische Implikationen“ an der Universität zu Köln erfasst den Schadstoffeintrag in die Umwelt innerhalb der letzten 50 Jahre für eine ballungsraumferne Region Nordrhein-Westfalens, die Eifel.

Das Bundesland Nordrhein-Westfalen gehört zu einer der höchst industrialisierten Regionen Europas. Neben Kohle- und Erzbergbau spielen Schwerindustrie und Energiegewinnung bei der Emission von Schadstoffen eine entscheidende Rolle.

In diesem Teilbereich des SFB wird das Zusammenspiel von industrie- und bergbauwürdigen Umweltproblemen sowie das Konsumverhalten der Menschen einerseits und die damit zusammenhängenden gesundheitlichen Folgeschäden und notwendigen gesetzgeberischen Maßnahmen andererseits innerhalb der letzten fünf Jahrzehnte untersucht. Die Wirksamkeit von Umweltgesetzen und vor allem der Zeitraum zwischen Durchführung der Maßnahmen und des daraus resultierenden ersten Rückgangs der Schadstoffkonzentrationen in der Umwelt werden analysiert. Grundlage des Forschungsvorhabens sind Sedimentkerne aus Stauseen, die als Umweltarchive besondere Bedeutung erlangen, da sie als Schadstoff-Fallen reale Rahmenbedingungen für eine hochauflösende Belastungschronologie repräsentieren. Untersucht werden sowohl organische Verbindungen als auch Schwermetalle.

Zur Differenzierung des Schadstoffpotentials von o. g. Industriestandorten und ländlichen Gegenden wurden 1999 einerseits Sedimente aus dem Harkortsee und der Echthausener Talsperre im Ruhrgebiet (REGIER, A., 2002) und andererseits aus der Urfttalsperre in der Eifel beprobt.

Die Haupteintragswege der Schadstoffe sind neben der Atmosphäre die oberirdischen und Grund-Zuflüsse der Talsperre. Eine Belastungsstudie des Einzugsgebietes erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit (JURASCHEK, N., 2002). Hier wurden vor allem die Bindungseigenschaften an bestimmte Korngrößenfraktionen untersucht sowie die Anreicherung der Schadstoffe vom Quellgebiet der Flüsse bis zur Talsperre. Die Differenzierung der anthropogenen und geogenen Quellen wurde unter Berücksichtigung der Bodenschatzvorkommen und der Industriegeschichte des Arbeitsgebietes der letzten zehn Jahre möglich.

1.1 Ziel der Studie

Grundlage der chronologischen Untersuchungen ist eine möglichst genaue Datierung der Sedimente über die Auswertung von Pegeldaten der Talsperrenbetreiber sowie anhand von ^{137}Cs und ^{210}Pb Isotopie. Unterstützend zur chronologischen Aufschlüsselung der Kerne der Urftalsperre sind Sedimente aus dem Bodensee beprobt worden, der aufgrund seiner Sedimentationsbedingungen ideale Voraussetzungen für eine Isotopendatierung aufweist. Der See ist zudem seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Studien, die als Vergleichsmöglichkeit dienen können.

Aufgrund der Komplexität des Industriestandorts Nordrhein-Westfalen werden neben den ubiquitär auftretenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) auch Untersuchungen der Schwermetallgehalte durchgeführt, da dieser Aspekt in Nordrhein-Westfalen besonders im Hinblick auf die geogene Hintergrundbelastung eine entscheidende Rolle spielt. Als Indikator für kommunale Umweltprobleme dienen Alkohole, speziell die Gruppe der Sterole, die durch unzureichend geklärte Abwässer ins Sediment eingetragen werden. Schlecht abbaubare Schadstoffe, wie z.B. polychlorierte Biphenyle (PCB), dienen ebenfalls der Charakterisierung der Belastungschronologie der Region. Die in der Umwelt auftretenden Schadstoffe werden aus jeweils unterschiedlichen Quellen eingetragen (hauptsächlich diffus und kontinuierlich über Luft und Wasser oder über Punktquellen). Diese Quellen werden identifiziert, charakterisiert und im Hinblick auf ihr Gefährdungspotential eingeschätzt. Ebenfalls von Bedeutung ist die Bestimmung der Abbaurate von Schadstoffen, vor allem im Hinblick auf eine nachhaltige Umweltpolitik.

2. Stand der Forschung

Sedimentuntersuchungen zur Beurteilung von Gewässerzuständen in Deutschland sind bereits 1956 von Hans Züllig durchgeführt worden (ZÜLLIG, H., 1956). Seit den 1970er Jahren folgten weltweit zahlreiche Untersuchungen an Flüssen und Seen, sowie im marinen Bereich. Hochauflösendere Studien speziell in Deutschland wurden überwiegend an Sedimenten des Rheins (BANAT, K. et al., 1972; MÜLLER, G., 1979), des Neckars (MÜLLER, G., 1991), der Elbe (BMBF, 1994), der Nord- und Ostsee sowie an Seen (FÖRSTNER, U. et al., 1974) und Talsperren (MÜLLER, J. et al., 2000) durchgeführt. Aber auch kleine und ausschließlich lokal bedeutsame Arbeitsgebiete, wie die Wupperauen oder der Duisburger

Hafen (GAIDA, R. et al., 1990), wurden aufgrund ihres z. T. sehr hoch eingeschätzten Gefährdungspotentials ausgewählt.

Der Forschungsschwerpunkt lag zunächst in erster Linie auf Untersuchungen der Schwermetallbelastung (WESSELS, M. et al.; 1998, JÜTTNER, I. et al., 1997; CHARLESWORTH, S.M. et al., 1999), die sowohl auf einen anthropogenen als auch auf geogenen Hintergrund zurückzuführen sind. Zur Identifikation dieser unterschiedlichen Schadstoffquellen wurden Isotopensignaturen herangezogen (CHIARADIA, M. et al., 1997; BOYLE, J.F. et al., 1998). Eine Abschätzung des Mobilitätsgrades der Schwermetalle aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindungsformen ermöglicht zudem die sequentielle Extraktion (MERTENS, J., 2000).

Die Erforschung des Eintrags und des bio-/geo-chemischen Verhaltens organischer Schadstoffe in Böden, Wasser und Sedimenten begann in den 1970er Jahren und gewann vor allem im letzten Jahrzehnt zunehmend an Bedeutung (LEE, M.L. et al., 1977; LAKE, J.L., 1979; YUNKER, M.B. et al., 1996).

PAKs wird ein hohes Gefährdungspotential eingeräumt, da sie ubiquitär und schlecht abbaubar sind sowie carcinogene und mutagene Eigenschaften besitzen (SMITH, J.N. et al., 1990, CATALLO, W.J. et al., 1995). Sie werden aus verschiedensten Schadstoffquellen, z. B. Hausbrand, Kraftstoffen, Industrie etc. (MORSELLI, L. et al., 1988) freigesetzt und besitzen somit unterschiedliche Verteilungsmuster (KHALILI, N.R. et al., 1995; BUDZINSKI, H. et al., 1997; VAN METRE, P.C., 2000; YUNKER, M.B. et al., 2002).

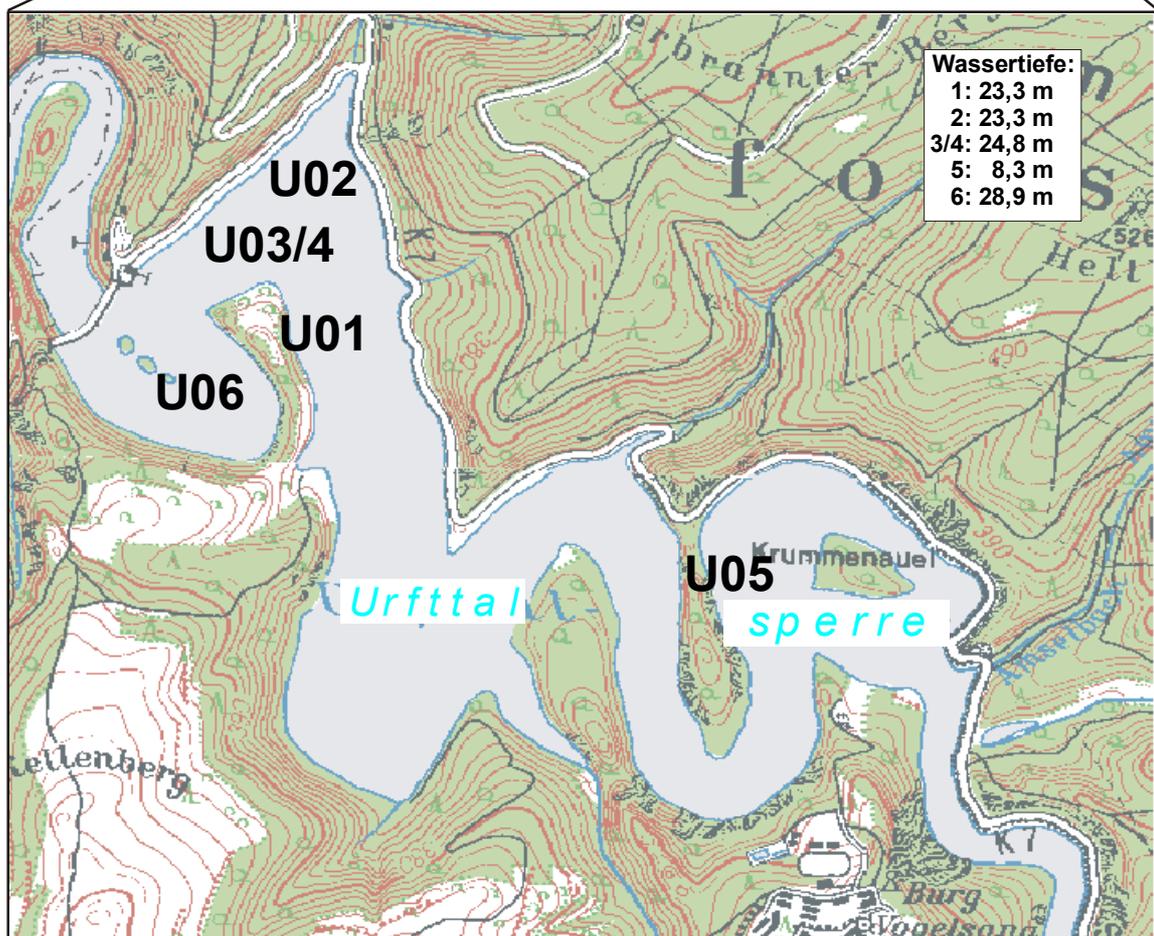
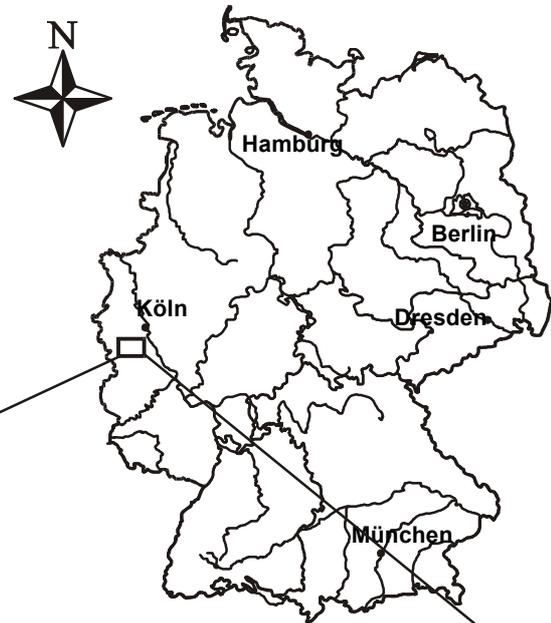
Dabei hängt die Adsorption der Schadstoffe an bestimmte Korngrößen im Sediment und deren Remobilisierung von verschiedenen, variablen gewässerspezifischen Eigenschaften ab, wie z.B. pH-Wert, Eh-Wert, Sauerstoff- oder Schwefelgehalt.

Ebenfalls in engem Zusammenhang mit der Schadstoffbindung und -mobilität im Sediment steht der Eutrophierungsgrad des Gewässers. Der Nährstoffeintrag und die Identifizierung der verschiedenen Nährstoffquellen (Landwirtschaft, Kläranlagen) wurde in mehreren limnologischen Studien untersucht (FINDLAY, D.L. et al., 1998; SONG, Y. et al., 1995).

3. Die Urfttalsperre

Die Urfttalsperre liegt ca. 30 km südöstlich von Aachen und ca. 70 km südwestlich von Köln in der Nordeifel (Abb. 1). Der Stausee befindet sich innerhalb des Truppenübungsplatzes Vogelsang in einem Waldgebiet und wird von dem kleinen Fluss Urft gespeist (Abb. 2). Die Talsperre wird vom Wasserverband Eifel-Rur (WVER) bewirtschaftet, dem insgesamt zehn Stauseen angehören. Baubeginn der Urfttalsperre war

Abb. 1: Lage des Arbeitsgebietes und der Probenahmepunkte sowie der Wassertiefen bei der Kernentnahme im August 1999.



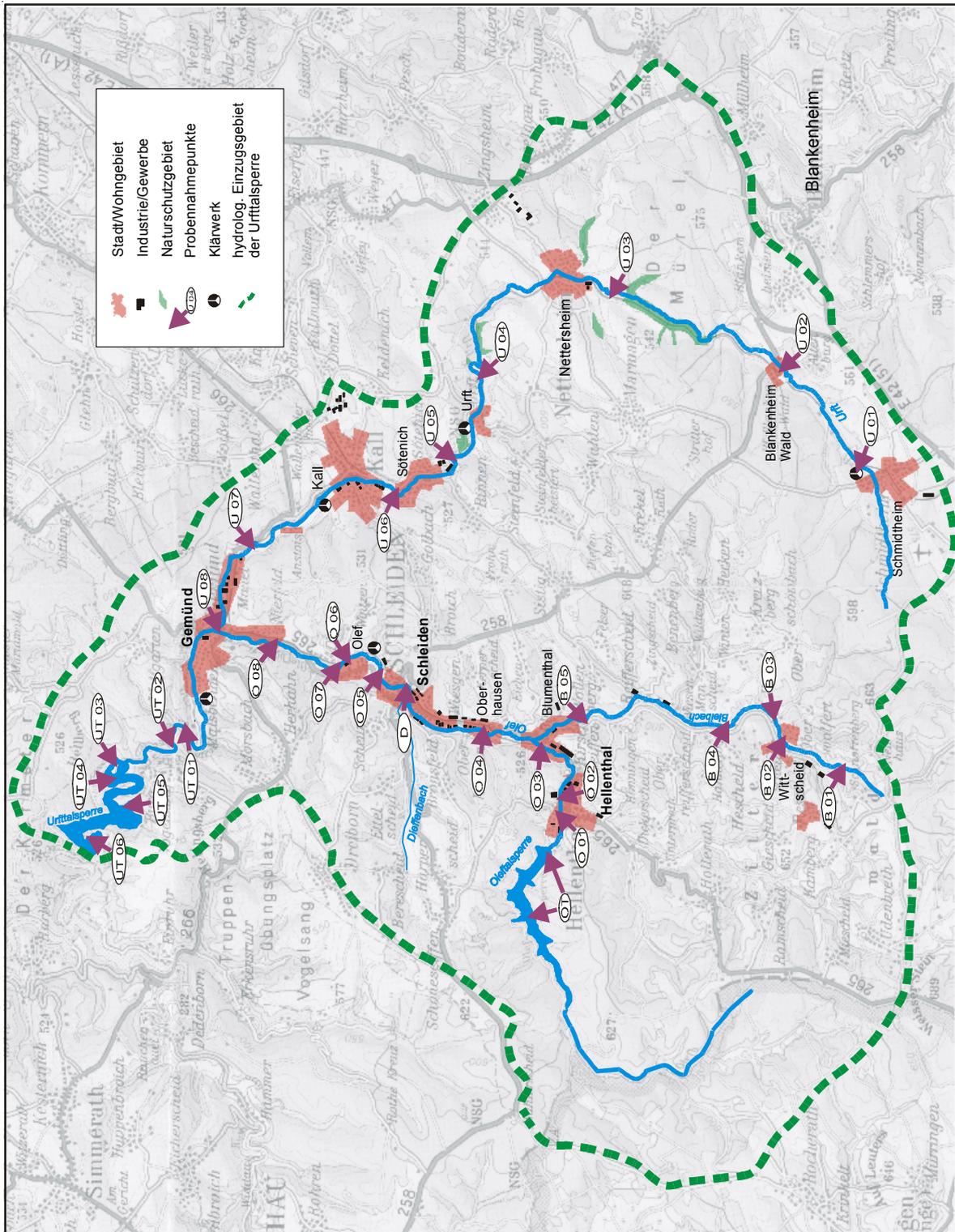


Abb. 2: Lage der Industrie- und Gewerbegebäude sowie der Probennahmepunkte im Einzugsgebiet der Urftalsperre aus JURASCHEK, N. (2002). Hervorgehoben sind die wichtigsten Flüsse und Städte.

1901. Mit einem Stauziel von 322 m_{üNN} war die Urfttalsperre bei ihrer Inbetriebnahme die größte Talsperre Europas (WVER, 1999).

Sie verfügt über einen Überlauf und einen Grundablass. Ihr Fassungsvermögen beträgt 45,51 hm³ und der mittlere Jahreszufluss liegt bei 168 hm³. Bedingt durch Sanierungsmaßnahmen ist die Talsperre 1964, 1974, 1976 und 1997 teilweise abgelassen worden. Der Stausee dient neben der Stromversorgung vor allem dem Hochwasserschutz, da angesichts der geographischen Lage die Niederschlagsverhältnisse in der Nordeifel mit 900-1300 mm pro Jahr deutlich höher liegen als an Rhein und Mosel mit nur 600-800 mm pro Jahr. Dies hatte in der Nordeifel zum Teil starke Hochflutereignisse im Winter und Niedrigwasserstände im Sommer zur Folge.

3.1 Das Einzugsgebiet der Urfttalsperre

Die Größe des Einzugsgebiets (Abb. 2) der Urfttalsperre liegt bei 373,9 km² (WASSERVERBAND EIFEL-RUR, 1999). Die Hauptlieferanten von Wasser und Schwebfracht sind Urft und Olef mit ihren Nebenflüssen. Bedingt durch die verschiedenen geologischen Formationen im Untergrund variieren die Grundwasserverhältnisse. Es tritt sowohl in Form von Porenwasser als auch Kluftwasser auf. Zahlreiche Karstquellen sind vor allem im östlichen Gebietsabschnitt zu finden. Die generelle Fließrichtung des Grundwassers verläuft von Südwesten nach Nordosten (RIBBERT, K.H., 1983; SUCHAN, K.H., 1985; RIBBERT, K.H., 1994).

Die Geologie des Arbeitsgebietes ist überwiegend von Gesteinen des Unterdevons geprägt. Im Bereich der Talsperre und in großen Teilen des Einzugsgebietes stehen hauptsächlich Tonsteine an, stellenweise sind auch Schluff- und Sandsteineinschaltungen möglich. Etwa in Nord-Süd-Richtung verlaufen Kalkstein-Mulden aus dem Mitteldevon (z. B. die Sötenicher Mulde), die vor allem für die Zementindustrie von Bedeutung sind. In der Umgebung von Kall an der Urft stehen Trias-Gesteine des Mittleren und Oberen Buntsandsteins an und weiter im Flussoberlauf folgen Muschelkalk und Keuper (SCHALICH, J. et al., 1986). Die Olef und ihre Nebenflüsse im südwestlichen Einzugsgebiet wiederum fließen durch Formationen des Unterdevons.

3.2 Die Lagerstätten im Einzugsgebiet

Die Nordeifel zählt zu den alten Bergbaugebieten Nordrhein-Westfalens. Abgebaut wurden vor allem Blei, Zink, Eisen und Kupfer. Im Einzugsgebiet der Urfttalsperre liegen mehrere Erzvorkommen, die im Hinblick auf die geogene Schwermetallbelastung der untersuchten Talsperrensedimente von Bedeutung sind. Es handelt sich dabei u. a. um die Blei-Zink Erzlagerstätte Mechernich, da der westliche Teil des Bergbaugebiets direkt in die Urft entwässert (SCHALICH, J. et al., 1986). Die Lagerstätte liegt im Trias-Dreieck der Nordeifel und weist stellenweise bedeutende Erzimprägnationen auf (MEYER, W., 1988). Hier wurde der Bergbau sowohl im Tagebau als auch Unter Tage betrieben und die Täler der Umgebung mit dem angefallenen Abraum verfüllt. Der Bergbau in der Lagerstätte Mechernich wurde 1957 eingestellt.

Die Bleiglanzlagerstätte Grube Wohlfahrt (Rescheid, geschlossen 1940) liegt am Bleibach, der bei Blumenthal in die Olef mündet. Im Grubenfeld Blumenthal wurde Galenit abgebaut. Entlang des Olefoberlaufes sowie in Schleiden sind mehrere Kupferkies-, Zinkblende- und Pyritvorkommen zu erwähnen (JURASCHEK, N., 2002; RIBBERT, K.-H., 1985).

Eisen ist ein weiterer bedeutender Rohstoff in der Nordeifel. Brauneisenstein wurde in Dahlem abgebaut. In Blankenheim, Marmagen Nettersheim/Rinnen und Kall entlang der Urft befinden sich vier weitere nennenswerte Eisenerz-Lagerstätten. Hierbei handelt es sich um Eisen-Mangan Erze oder Hämatitbildungen. Stellenweise sind auch hier Vergesellschaftungen mit Bleiglanz und Kupferkies aufgetreten und gefördert worden. (NEU, P., 1988; RIBBERT, K.-H., 1983).

3.3 Die Industriegeschichte der Nordeifel

Obwohl die Urfttalsperre und ihre Umgebung in diesem Projekt als ein Beispiel ländlicher Gebiete dient, ist die Industriegeschichte der Nordeifel wegen ihrer Rohstoffvorkommen bedeutend für die Entwicklung des Arbeitsgebietes. Besondere Beachtung gilt hier der Verhüttung der gewonnenen Bleierze aus der Mechernicher Erzlagerstätte in der Bleihütte Kall. Das hergestellte Feinblei fand hauptsächlich in der Akkumulatorenindustrie, dem chemischen Apparatebau, der Farbenerzeugung und der Kabelindustrie Verwendung. Dieser Industriezweig war lange Zeit der bedeutendste Wirtschaftsfaktor der Region. Nach der Schließung des Bergbaus wurde das Werk in Kall als Metallhütte und im zweiten Weltkrieg zur Rüstungsproduktion genutzt. 1945 wurde das Werk vorübergehend geschlossen und durfte 1949 als Metallhütte seine Arbeit wieder aufnehmen. Seitdem

wurden in Kall Rohkupfer, Legierungen und Zinkoxyde hergestellt. Zusätzlich wurden in diesem Werk Kabel wiederverwertet. Der Verbrennungsprozess der Kunststoff-Ummantelungen setzte eine enorme Schadstoffmenge frei und führte in der Region zu einer bedeutenden Verschlechterung der Luftqualität. Die beim Verbrennen von Polyvinylchlorid (PVC) entstehenden giftigen Abgase wurden im Niederschlag noch in einem Umkreis von 20 km gemessen. 1971 wurde die Metallhütte daraufhin endgültig geschlossen. (SCHIFFER, H.P., 2000)

Das Schleidener Tal zwischen Hellenthal und Gemünd und das Urfttal zwischen Nettersheim und Gemünd waren und sind heute noch die Hauptgewerbe- und Industriezentren des Arbeitsgebietes (HARZHEIM, G, et al., 2001). Die Eisenhütten, Walzwerke und Drahtziehereien im Schleidener Tal wurden Ende des 19. Jahrhunderts geschlossen. Dennoch hat im Verlauf der letzten 150 Jahre eine stetige Anpassung an die durch den Konjunkturwandel verursachte Änderung der Bedürfnisse stattgefunden. Die Metallverhüttung trat mehr und mehr in den Hintergrund und wurde von heute noch ansässigen Gewerben, vor allem Papierfabriken, Sägewerken und Holzverarbeitenden Betrieben, Zementverarbeitender Industrie (Sötenicher Zementwerk), Kunststoffverarbeitung sowie Kfz-Werkstätten und Schlossereien abgelöst.

3.4 Umweltgesetzgebung seit 1945

Um die chronologischen Schadstoffprofile direkt mit Umweltschutzmaßnahmen in Zusammenhang bringen zu können, wird an dieser Stelle ein kurzer tabellarischer Überblick über die wichtigsten deutschen, europäischen und weltweiten Maßnahmen zur Reduzierung des Schadstoffeintrags in die Umwelt angeführt. Die Gesetze dienen der Erfassung, Reduktion und des Verbots verschiedenster Schadstoffe, die aus Industrieprozessen, der Landwirtschaft und der Kommunen an Luft, Boden und Wasser abgegeben werden.

Jahr	Maßnahme
1947	Federführung der Wirtschaftskommission für Europa für Umweltabkommen im Bereich Luftreinhaltung, Gewässerschutz, Industrieabfälle und Umweltverträglichkeitsprüfung.
1968	Erste Erkenntnisse über die Zerstörung der Ozonschicht
1969	Integrierung der Abteilung Umweltschutz in das Bundesministerium
1970	EPA (Environmental Protection Agency) in USA
1971	Benzin-Blei Gesetz bewirkt erste Reduzierungen von Blei und anderen Metallzusätzen im Kraftstoff
1974	Einrichtung des Umweltbundesamtes
1975	Wissenschaftlicher Nachweis der Zerstörung der Ozonschicht durch Treibhausgase
1976	PCB-Verbot in offenen Systemen
1976	gesetzliche Festlegung des Bleigehaltes im Benzin
1977	erstes Düngemittelgesetz
1983	Zulässige Emissionen von Kraftwerken und industriellen Großfeuerungsanlagen wird im Bundesimmissionsschutzgesetz festgelegt
1983	PCB-Herstellungsverbot in Deutschland
1986	Neufassung des Bundesimmissionsschutzgesetzes
1987	Wasch- und Reinigungsmittelgesetz
1988	Batterieverordnung zur Minderung des Quecksilbergehaltes im Hausmüll
1988	Verbot des verbleiten Normalbenzins
1990	Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung
1990	Beginn der Verringerung des Treibhausgases CO ₂ (bis 2005)
1991	FCKW-Halon-Verbotsverordnung
1992	Benzolabsaugvorrichtungen an Zapfsäulen zur Verminderung der Emissionen
1994	Chemikaliengesetz
1994	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
1996	Wasserhaushaltsgesetz

Tab. 1: Umweltgesetzgebung seit 1945

4. Methoden und Methodenentwicklung

4.1 Beprobung der Talsperre

4.1.1 Probennahme

Die Beprobung der Urfttalsperre erfolgte im Sommer 1999. Das genutzte Bohrgerät besteht aus einem am Ende angeschrägten Metallrohr mit Acrylglas-Liner von 10 cm Innendurchmesser und wird am oberen Ende mit einem Bohrkopf mit gefederter Dichtungsplatte verschlossen. Diese garantiert das Entweichen des Wassers aus dem Rohr beim Durchtritt durch die Wassersäule sowie beim Eindringen in den Seeboden und erzeugt beim Herausziehen den erforderlichen Unterdruck, um das Sediment im Kernrohr zu halten. Auf dem Bohrkopf kann ein Bohrgestänge angeschraubt werden, um den Vortrieb des Kernrohrs je nach Dichte und Wassersättigung des Sedimentes mittels Fallgewicht zu verstärken. Diese Methode kann nur bei Wassertiefen bis zu ca. drei Metern angewendet werden. Lässt man das Bohrgerät bei größeren Seetiefen etwa vom Floß aus hinunter fallen, kann keine ungestörte Probenahme durch möglichst senkrecht auf dem Auftreffen des Bohrgerätes auf den Seegrund gewährleistet werden.

Die Tiefe der Urfttalsperre bedingte somit eine Modifikation des Bohrgerätes, um die Sedimente mit Hilfe von Tauchern erbohren zu können. Im Staumauerbereich der Urfttalsperre erreicht die Wassersäule bei erreichtem Stauziel eine Tiefe von ca. 60 m, im Sommer 1999 lag der Pegel ca. 20 m niedriger.

Bei dieser Probenahme wurden nur die Acrylglasliner ohne das Metallbohrgerät benötigt. Mit einem Echolot wurden von einem Floß aus die Seetiefen ermittelt und somit eine möglichst optimale Auswahl der Entnahmestellen mit hoher Sedimentakkumulation auf dem Seeboden getroffen. Die steile Morphologie des Uferbereichs entlang der Talsperre und der anstehende Tonschiefer erschwerten stellenweise die Probennahme.

Insgesamt wurden fünf Kerne erbohrt (Abb. 1). Die Kerne U01 und U02 wurden aus 23,30 m Tiefe, U03 und U04 aus 24,80 m, U06 aus 28,90 m und U05 im Bereich des Schießplatzes des Truppenübungsgeländes aus 8,30 m Tiefe entnommen. Der gewählte Innendurchmesser des Plexiglasrohrs beträgt aufgrund der Menge des benötigten Probenmaterials 10 cm, die Länge des Rohrs 100 cm. Die Kerne wurden stehend transportiert, um die Lagerungsverhältnisse bestmöglich zu erhalten. Der Beprobung der Kerne ging eine Lagerung bei 4°C im Kühlhaus voraus, um die Zerteilung des Kerns in Zentimeterschritten zu gewährleisten.

4.1.2 Bohrkernaufnahme

Die Acrylglas-Liner wurden bereits vor der Probennahme längs halbiert und anschließend mit Klebeband wieder fixiert. Zur Aufbereitung wurden nun die Klebestreifen an einer Seite mit einem Messer aufgeschnitten. Zwei Weißbleche wurden vorsichtig gleichzeitig in die Öffnung geschoben und der Kern anschließend auseinandergeklappt. Beim Eindrücken und Entfernen der Bleche wurde auf möglichst gute Erhaltung des Gefüges geachtet. Im Anschluss folgte die makroskopische Kernaufnahme und Fotografie sowie die weitere Auftrennung des Probenmaterials (Abb. 3).

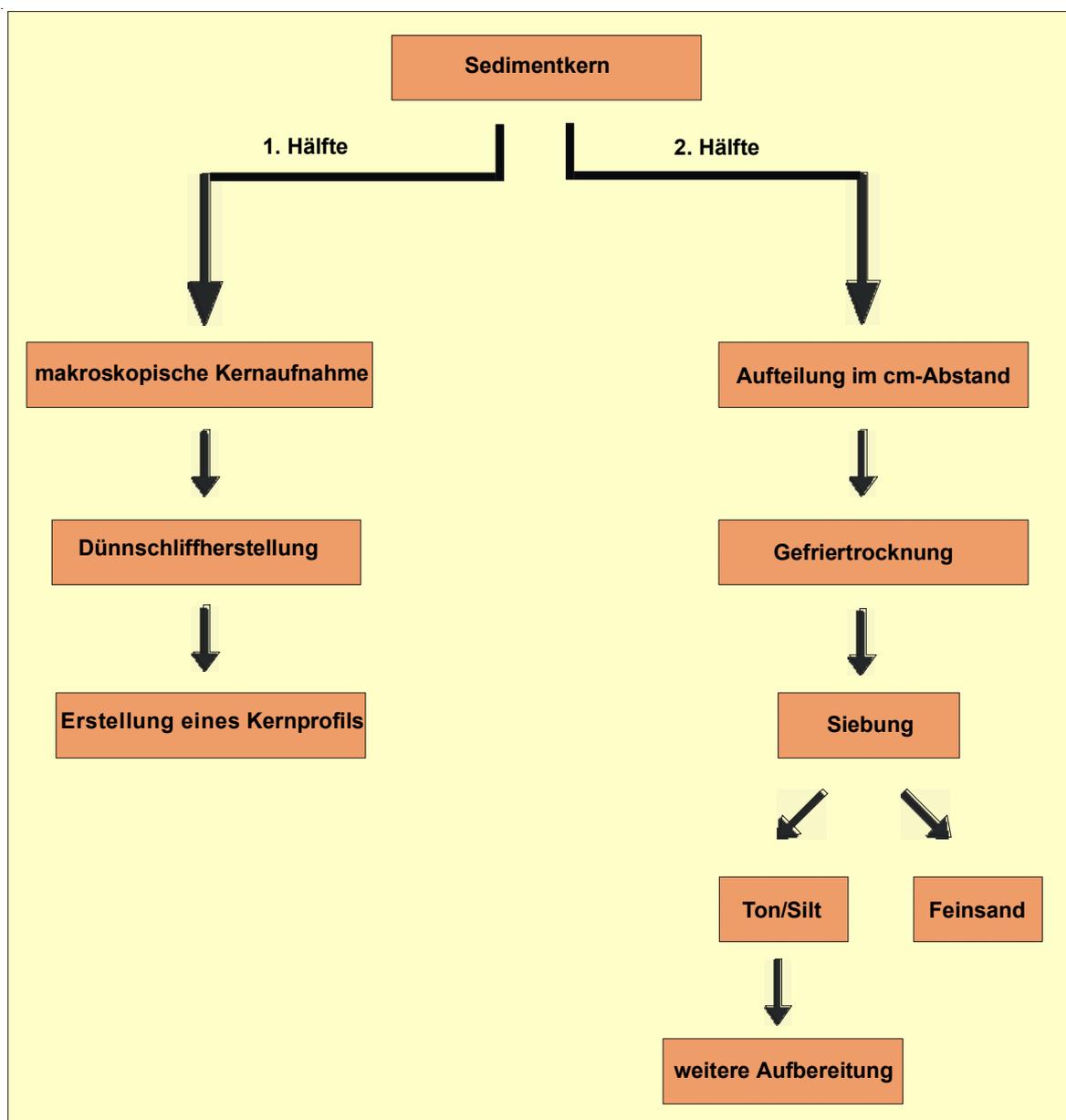


Abb. 3: Schematische Darstellung der Kernaufbereitung

4.2 Kernaufbereitung

Aus einer der Kernhälften wurde Sediment für die Präparation der Dünnschliffe entnommen. Hierzu wurden Kästchen aus 0,2 mm starkem Aluminiumblech von 11 cm Länge, 2,5 cm Breite und ca. 1 cm Höhe ins Sediment gedrückt. Um ein lückenloses Profil zu erhalten und einen eventuellen Kernverlust bei der Präparation der Schliffe auszuschließen, wurden die Kästchen jeweils um 1 bis 2 cm versetzt und überlappend eingestochen. Mit einem dünnen Nylonfaden wurde das Sediment am unteren offenen Rand des Kästchens vom übrigen Kern getrennt und anschließend herausgehoben. Um die Poreneigenschaften möglichst gut zu erhalten, wurden die Proben in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Wanne schockgefroren. Die Trocknung des Sediments erfolgte sofort im Anschluss in einer Gefriertrocknungsanlage (Lyovac GT2). Die Porenräume wurden danach im Vakuum mit Kunstharz (Araldit) verfüllt. Zur Herstellung der Großdünnschliffe wurden 3 mm starke Objektträger verwendet.

Die zweite Kernhälfte wurde für alle weiteren Analysen pro Zentimeter aufgeteilt und in Glasbehältern gefriergetrocknet. Danach wurde das Trockengewicht ermittelt und der Wassergehalt bestimmt. Nach der Siebung in zwei Korngrößenfraktionen ($< 250 \mu\text{m}$ und $> 250 \mu\text{m}$) wurde ausschließlich die Ton/Silt-Fraktion weiter aufbereitet.

4.2.1 Mikroskopie

Als wichtige Grundlage der sedimentologischen Interpretation dienen Großdünnschliffe. Bei der Entwicklung der Aufbereitung von nichtverfestigten Seesedimentkernen sind vor allem die Arbeiten von WERNER, F. (1966) und MERKT, J. (1971) bzw. von LAMOUREUX, S. F. (1994) zu erwähnen. Eine chronologische Einreihung der Kerne ergibt sich mit Hilfe der Mikroskopie und der für rezente Sedimente bewährten Datierungsmethoden anhand von ^{137}Cs - und ^{210}Pb -Isotopen, wie von OLDFIELD, F. et al., 1984; JÜTTNER, I. et al., (1996); STAM, M.H. (1999); FULLER, C.C. et al., (1999) durchgeführt. Sie setzen allerdings nahezu störungsfreie Sedimentationsbedingungen im Ablagerungsraum voraus.

Zur Charakterisierung eines Gewässers werden daher meist mehrere Probennahmepunkte miteinander verglichen. Die Korrelation der verschiedenen Kerne geschieht u. a. auch mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität, die zudem Aufschluss über Sedimentationsgeschehen und Umlagerungsprozesse gibt (DEARING, J.A. et al., 1998, LEES, J.A. et al., 1998a, CHARLESWORTH, S.M. et al., 1997, HOFFMANN, V. et al., 1999 und OLDFIELD, F. et al., 1990).

Die Erstellung der Kernprofile erfolgte nach der makroskopischen Beschreibung durch die Erfassung der Sedimentationsdetails mit Hilfe eines Projektions-Makroskops (PetroScope, Firma Minox). Das Gerät ermöglicht eine Betrachtung des kompletten Schliffs im Detail unter insgesamt drei verschiedenen Vergrößerungen (14,8-fach, 24-fach und 48-fach), mit denen man einen genauen Überblick über die Sedimentationseigenschaften erhält. Die erstellten Profile sind in der Abbildung 5 dargestellt. Die anschließende mikroskopische Betrachtung zur Bestimmung der Mineralzusammensetzung sowie der organischen Bestandteile, wie Blatt-, Stiel- und Fruchtreste erfolgte an einem Axioplan der Firma Zeiss. Hilfreich war die Betrachtung der Dünnschliffe unter UV-Licht.

4.2.2 Korngrößenanalyse

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde der Laser Partikel Sizer Analysette 22 (Fritsch) am Geologischen Institut der Universität Bonn genutzt. Das Gerät besteht aus einem Helium-Neon-Laser als Messzelle, einer Dispergier-Einheit und einem Computer mit Drucker. Der Messbereich kann je nach Korngrößenverteilung des Probenmaterials zwischen 0,1 und 1250 µm variabel eingestellt werden. Die Daten werden mit einem speziellen Datenprogramm der Firma Fritsch ausgewertet.

Vor dem eigentlichen Messvorgang werden die organischen Bestandteile durch Zugabe von H_2O_2 aus dem Sediment entfernt und die feuchte Probe anschließend im Wasserbad abgedampft. Durch Zugabe von 5 - 10 ml Natriumpyrophosphat (0,1 molar) wird die Partikelhaftung möglichst gering gehalten und damit die Messung optimiert. Die Proben werden über Nacht in einen Überkopfschüttler eingespannt oder wahlweise für 5 - 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Suspension wird zur Messung in die Dispergier-einheit gegeben.

Dem Messvorgang geht eine Eichung des Rührers und des Ultraschallbads in der Dispergiereinheit ebenso wie der Messzelle des Gerätes voraus. Der daraus errechnete Hintergrundwert wird bei jeder Messung vom System automatisch vom eigentlichen Messwert subtrahiert.

4.2.3 Spektrophotometrie

Mit Hilfe der Spektrophotometrie sind die Farbwerte der Sedimentproben aufgenommen worden. Die Ergebnisse fließen als weiterer Aspekt in die Interpretation der Sedimentationsgeschichte des jeweiligen Kerns mit ein.

Das verwendete Minolta Spektrophotometer CM-2002 misst für jede Sedimentprobe die Helligkeit (L^*) und zwei Farbwerte (a^* , b^*). Diese drei Werte werden in ein dreidimensionales Koordinatensystem eingetragen, wobei auf der x-Achse Mischfarben von grün ($-a^*$) bis rot ($+a^*$), auf der y-Achse von blau ($-b^*$) bis gelb ($+b^*$) und auf der z-Achse die Helligkeit L^* von schwarz bis weiß dargestellt werden.

Vor Messbeginn wird das Gerät mit einem Weiß-Standard kalibriert. Zur photometrischen Aufnahme wurden die Sedimentproben in kleine Rollrandgläschen gefüllt und darin gemessen. Die Spektrophotometrie kann ohne langwierige Probenvorbereitung erfolgen und es entsteht kein Materialverlust.

4.3 Datierung

Die Datierung der Sedimentkerne erfolgte am Mineralogischen Institut der Universität zu Köln (WECKWERTH, G., 2002). Zur Altersbestimmung wurde die Aktivität der beiden radioaktiven Isotope ^{137}Cs und ^{210}Pb gemessen.

4.3.1 Datierung mit ^{137}Cs

Das künstliche Radionuklid ^{137}Cs ist charakteristisch für zeitlich begrenzte Ereignisse, die durch deutliche Peaks in der Messreihe gekennzeichnet sind. ^{137}Cs hat eine Halbwertszeit von 30,2 Jahren und wird daher für die Datierung der letzten 50 Jahre auch bei rezenten Seesedimenten herangezogen (JÜTTNER, I. et al., 1996, ALBRECHT, A. et al., 1998, BENOIT, G., et al., 2001).

Erstmals wurde ^{137}Cs während der oberirdischen Atomwaffentests zu Beginn der 1960er Jahre in die Atmosphäre freigesetzt. An Aerosolpartikel gebunden gelangen die Radionuklide durch den atmosphärischen Fallout auf die Erdoberfläche und werden in Böden, Oberflächengewässer und Sedimente eingetragen. Die durchschnittliche Gesamtdeposition lag Anfang der 1960er Jahre bei ca. 4.000 Bq/m².

Nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl am 26. April 1986 wurde erneut eine beachtliche Menge ^{137}Cs -Nuklide freigesetzt. Dies war vor allem für die nördliche Hemisphäre relevant. Aufgrund der vorherrschenden Windrichtungen waren Skandinavien, Westeuropa und der Balkan besonders betroffen. In Deutschland war die Strahlenbelastung witterungsbedingt regional sehr unterschiedlich. Da ein Regengebiet südlich der Donau während des Durchzugs der kontaminierten Luftmassen zur Auswaschung und Deponierung der radioaktiv belasteten Stäube führte, war in Bayern die Strahlenbelastung am stärksten.

Im Vergleich zu Norddeutschland, mit ^{137}Cs -Konzentration von 4.000 Bq/m^2 , lagen im Südosten Bayerns die Messwerte bei 80.000 Bq/m^2 (HAURY, H.-J. et al, 1996; FRANKE, F. et al., 1996). Der wesentlich schärfere Tschernobyl-Peak in den Bodensee-Sedimenten (KAMINSKI, S. et al., 1998) im Vergleich zu den Messungen in der Urftalsperre verdeutlicht dies.

Die Messung der γ -Strahlung wurde mit einem hochenergieauflösenden Germanium-Detektor bei $661,6 \text{ keV}$ durchgeführt. Die Messdauer betrug ca. 24 Stunden und es wurden zwischen 10 g und 30 g trockenes Probenmaterial eingesetzt. Die auftretenden Zählraten (cps) zwischen $0,01$ und $0,03$ pro Sekunde bzw. 900 und 2600 pro Tag ergeben einen statistischen Fehler, der unter 5% liegt. Mit einem zweiten Detektor (p-Typ), der eine 10% höhere Effizienz bei 661 keV hat, konnten die Zählraten auf eine bis fünf Stunden verkürzt werden (WECKWERTH, G., 2002). Die Werte wurden auf Uran (609 keV) und Thorium (583 keV) normiert. Der Fehler der Eigenabsorption der Probe und der unterschiedlichen Geometrie der Sedimentkörner liegt ebenfalls bei ca. 5% , so dass der Gesamtmessfehler der einzelnen Kernintervalle bei ca. 10% liegt.

Die Cäsium-Daten wurden zusätzlich durch die Auswertung der Pegelmessungen der Talsperre verifiziert. Der WVER als Talsperrenbetreiber hat seit 1937 die täglichen Mittelwerte archiviert, so dass Jahresdurchschnittstiefen und Monatsmittelwerte errechnet und somit explizite Wassertiefstände und die dadurch akkumulierten Sandlagen z. T. auf wenige Wochen oder Monate datiert werden können. Damit ist eine sinnvolle Ergänzung der Kernintervalle durch Eventlagen zwischen den Cäsiumpeaks gewährleistet. Durch Parallelisierung der Kerne kann eine relativ sichere zeitliche Zuordnung auch auf Sedimente erfolgen, die unter häufig wechselnden Sedimentationsbedingungen zur Ablagerung kamen.

4.3.2 Datierung mit ^{210}Pb

Als zweites Isotop zur Datierung rezenter Seesedimente eignet sich ^{210}Pb (APPLEBY, P.G. et al., 1998). Es stammt aus der natürlichen $^{238}\text{Uran}$ -Zerfallsreihe und dient aufgrund seiner Halbwertszeit von $22,3$ Jahren gut für Datierungen im Zeitraum der letzten 100 bis 200 Jahre. Man unterscheidet das supported- ^{210}Pb von unsupported- oder excess- ^{210}Pb . Supported- ^{210}Pb entsteht (ebenso wie ^{222}Rn , mit einer Halbwertszeit von $3,82$ Tagen) durch den ^{226}Ra -Zerfall. Dieses Isotop hat eine Halbwertszeit von 1608 Jahren. ^{210}Pb steht mit ^{226}Ra (und ^{222}Rn) im Gleichgewicht. Durch das Entweichen des flüchtigen ^{222}Rn in die Atmosphäre und dessen radioaktiven Zerfall wiederum, entsteht über kurzlebige

Zwischenstufen das unsupported- oder excess- ^{210}Pb . Die Quantifizierung des excess- ^{210}Pb im Sediment erfolgt über die Subtraktion des supported- ^{210}Pb von der Gesamtkonzentration ^{210}Pb . Die Gesamtkonzentration wird zunächst über die beiden Zerfallsprodukte β - ^{210}Bi ($E_{\text{max}} = 0,02 \text{ MeV}$) und β - ^{210}Po ($E_{\text{max}} = 1,20 \text{ MeV}$) gemessen, wobei man ein Gleichgewicht annehmen muss (WECKWERTH, G., 2002)

Die Deposition des excess- ^{210}Pb erfolgt über die Anheftung an Aerosole in der Luft oder im Wasser und deren Eintrag ins Sediment. Setzt man eine gleichmäßige Sedimentationsrate und einen linearen Eintrag ins Sediment voraus, erhält man einen exponentiellen Abfall der excess- ^{210}Pb -Konzentration (JÜTTNER, I. et al., 1996).

Die Messung des Gesamt- ^{210}Pb erfolgte mit einem hochenergieauflösenden Germaniumdetektor, ohne die Proben vorher einer chemischen Aufbereitung zu unterziehen. Der Detektor wurde zuvor von allen ^{210}Pb -Spuren befreit. Mit einem oberflächennahen, sensitiven n-Typ mit geringer Abschirmung wurde die 46,5 keV-Linie gemessen. Abgesehen von einem etwa 10-fach höheren Compton-Untergrund im Vergleich zu einer vorherigen völligen Abtrennung des ^{210}Pb konnte mit einer relativen Nachweisstärke von 3% gemessen werden. Der Messfehler wurde durch eine verlängerte Messdauer von durchschnittlich drei Tagen pro Probe und die Verwendung von ^{210}Pb -freiem Material im Innern des Detektors auf unter 10% gesenkt. Problematisch bleibt die Eigenabsorption des 46,5 keV Peaks. Sie kann durch gleichmäßiges Aufbringen der Probe auf einer Petrischale mit 7 cm Durchmesser auf 30% reduziert werden (WECKWERTH, G., 2002). Zusätzlich wurde zum Vergleich der Peakausbeuten ein Standard eingesetzt, an dem die γ -Peaks der Vorgängerisotope β - ^{210}Bi und β - ^{210}Po gemessen wurden. Hierbei handelt es sich um das uranhaltige Mineral Betafit ($\text{CaU}_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6(\text{OH})$), welches sowohl einzeln, als auch mit jeweils 10 g und 20 g Sediment vermischt, unter gleichen Bedingungen gemessen wurde.

4.4 Magnetische Suszeptibilität

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erhält seit längerer Zeit neben der Untersuchung von Gesteinen, Böden und Staub auch eine steigende Bedeutung bei der Interpretation von Seeablagerungen (DEARING, J.A. et al., 1998, LEES, J.A. et al., 1998a). Sie gewährleistet auch bei großen Probenmengen einen schnellen Überblick der Sedimentationseigenschaften im Hinblick auf ihre Mineralzusammensetzung. Viele Studien nutzen die magnetischen Eigenschaften bestimmter Minerale zusätzlich zur Korrelation mehrerer Kerne eines Sees (DEARING, J.A. et al., 1998), wobei diese Methode

nicht uneingeschränkt für alle Ökosysteme anwendbar ist (CHARLESWORTH, S.M. et al., 1997). Ebenso dient die magnetische Suszeptibilität der Identifizierung der Eintragsquellen über den Ablagerungszeitraum und spätere Umlagerungsereignisse im Sediment, z. B. durch Turbidite (LEES, J.A. et al., 1998b). Anhand der magnetischen Eigenschaften von Flugaschen wurden ebenfalls Versuche unternommen, Schadstoffe aus atmosphärischem Eintrag zu identifizieren (OLDFIELD, F. et al., 1990, DEARING, J.A. et al., 1998). Vergleichsstudien aus den USA (Ohio, Kentucky, West Virginia) zwischen Suszeptibilität, Bleigehalt und PAK-Gehalt sowie der Anzahl der sphärolithischen magnetischen Partikel belegen die Herkunft der Schadstoffe aus Flugaschen. Der Zusammenhang zwischen magnetisierbarem Material und Schadstoffen besteht darin, dass beim Verbrennungsprozess von Kohle aus dem vorhandenen FeS_2 Hämatit und Magnetit gebildet werden. Demnach zeigen die einzelnen Parameter PAK, Pb und IRM am Teufenplot des beprobten Kernmaterials eine Korrelation (GOLDHABER, M.B., et al., 2002).

Die Magnetisierbarkeit eines Sediments wird von der vorhandenen Menge weniger eisenhaltiger Minerale bestimmt. Hierzu zählen hauptsächlich Magnetit mit einem hohen Eisengehalt und Hämatit, sowie die paramagnetischen Minerale Biotit und Pyrit. Aber auch anthropogen eingetragene Komponenten wie Eisen und Stahl nehmen Einfluss auf das Messergebnis. Die magnetische Suszeptibilität ergänzt andere mineralogische Untersuchungsmethoden, z. B. Röntgendiffraktometrie. Von Vorteil ist, dass keine zeitaufwändige Analysenvorbereitung nötig ist, die Magnetisierbarkeit an nahezu jedem Probenmaterial durchgeführt werden kann, die Ergebnisse schnell vorliegen und die Probe anschließend ohne Einschränkungen für weitere Analysen zur Verfügung steht.

Die Magnetisierbarkeit der Sedimente wurde durch Doppelmessungen an einer Kappabridge KLY-2 der Firma Geofyzika Brno bestimmt. Insgesamt können elf Messbereiche Werte zwischen 0,05 und 199.900 erfassen. Je nach Eigenschaft der Probe wird der optimale Bereich ausgewählt. Jedem Messbereich wird ein Faktor (0,05 bis 100) zugeordnet und das Gerät wird mit einem Standard geeicht. Der Messwert mit dem jeweils zugeordneten Faktor multipliziert und auf die Einwaage normiert. Die Einheit wird in 10^{-6} SI/g angegeben. Im Unterschied zu den in der Literatur aufgeführten Methoden können die Messwerte bei Sedimenten nicht auf das Probenvolumen bezogen werden. Sie werden daher auf das Probengewicht normiert.

4.5 Elementaranalytik

Die Elemente Kohlenstoff und Schwefel wurden mit einem Elementaranalysator LECO CS-225 bestimmt. Gemessen wird der Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TC), der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und Gesamtschwefel (TS). Zunächst wurde an 50 g der trockenen und im Achatmörser homogenisierten Sedimentproben der TC- und TS-Gehalt bestimmt. Dies geschieht durch vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Schwefels bei 1600-2000°C unter Sauerstoffzufuhr. Die quantitative Bestimmung der entstehenden Gase CO, CO₂ und SO₂ geschieht mit Hilfe eines Infrarot-Detektors. Zur Bestimmung des TOC werden 50 g Probenmaterial vor der Analyse in zwei Schritten mit 10%iger und 25%iger Salzsäure im Sandbad bei 50°C entkarbonatisiert und anschließend mit destilliertem Wasser neutralisiert. Die Bestimmung des Gehaltes an anorganischem Kohlenstoff (TIC) erfolgt rechnerisch durch die Differenz von TC und TOC. Der CaCO₃-Gehalt wird durch Multiplikation des TIC mit dem Faktor 8,333 errechnet.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden die Proben an einem Elementaranalysator Vario EL analysiert. Von den ebenfalls fein gemörserten Sedimenten werden ca. 20 mg in Zinnkapseln eingewogen und diese in einen Kugelhahn gegeben. Dieser wird zum Entfernen der vorhandenen atmosphärischen Gase mit Helium durchströmt. Die Probe wird in einem Verbrennungsrohr bei 1150°C verascht und in ein kupfergefülltes Reduktionsrohr geleitet. Hier erfolgt bei 850°C die Reduktion zu N₂. Die Stickstoffmoleküle werden nach gaschromatographischer Auftrennung direkt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WL-Detektor) gemessen.

4.6 Extraktion

Die einzelnen Sedimentproben sind mit einem Accelerated Solvent Extractor (ASE 200) der Firma Dionex extrahiert worden. Bei diesem beschleunigten Extraktionsverfahren wird mit verschiedenen Lösemitteln oder Lösemittelgemischen unter wählbaren P/T-Bedingungen das organische Material aus den Proben herausgelöst.

Dafür wird das trockene Probenmaterial in Edelstahl-Zellen eingefüllt (Abb. 4). Diese werden über eine Pumpe mit Lösemittel beschickt und anschließend bei 50 bar im Ofen auf eine Temperatur von 75°C erhitzt. Das heiße Lösemittel wirkt ca. 5 - 10 min auf die Probe ein. Danach wird die Zelle mit kaltem Lösemittel und inertem Stickstoff gespült und der Extrakt wird in einem Glasgefäß aufgefangen. Der komplette Extraktionsvorgang

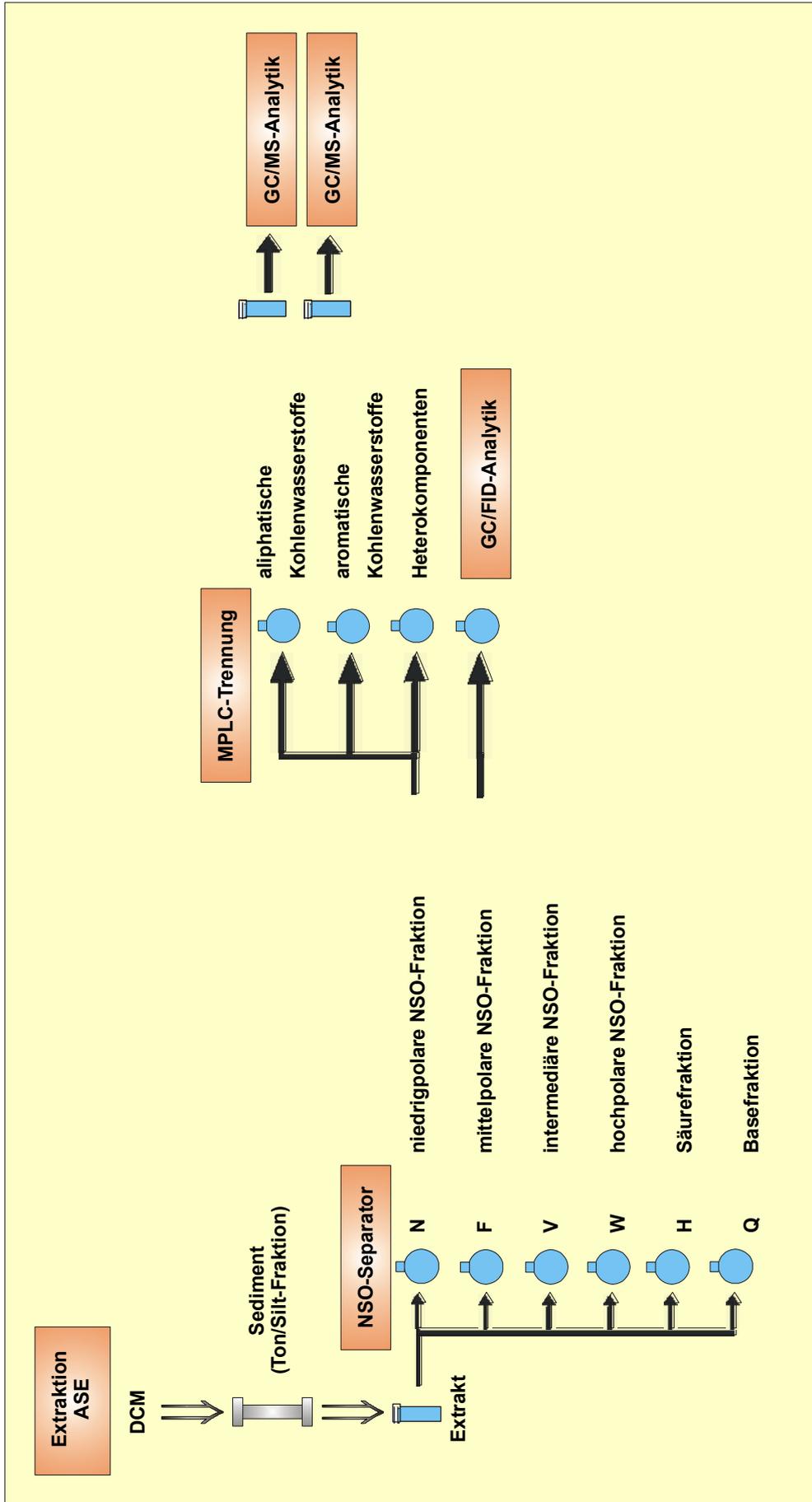


Abb. 4: Vereinfachte Darstellung der geochemischen Probenaufbereitung im Anschluss an die Trocknung und Siebung des Kernmaterials.

dauert 20 Minuten. Nach jedem Extraktionsvorgang wird das Gerät mit Stickstoff gespült, um Kontaminationen zu vermeiden.

Je nach Korngrößenverteilung der einzelnen Proben sind zwischen 8 g und 25 g Sediment pro Zelle eingewogen worden. Als Lösemittel wurde Dichlormethan (DCM) gewählt. Da ein nicht unerheblicher Schwefelgehalt in den Proben zu vermuten war, wurden die Auffanggefäße ca. 1,5 cm hoch mit aktiviertem Kupfer gefüllt. Um den Schwefel möglichst vollständig auszufällen, wurde der Extrakt über Nacht im Glas stehen lassen und zusätzlich vor dem Abfiltrieren für einige Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Der gefilterte Extrakt wurde am Rotationsverdampfer oder am TuboVap eingengt, getrocknet und quantifiziert.

4.7 Organische Geochemie

4.7.1 Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie (MPLC)

Der Extrakt wird mittels zwei aufeinanderfolgender Chromatographie-Verfahren in insgesamt acht Fraktionen aufgetrennt (Abb. 4). Im ersten Verfahren wird der Extrakt mit Hilfe eines NSO-Separators der Firma Köhnen-Willsch in eine niedrigpolare NSO-Fraktion (N), eine mittelpolare (F), eine intermediäre (V) und eine hochpolare NSO-Fraktion (W), sowie eine Säure (H)- und eine Basefraktion (Q) aufgetrennt (Abb. 4). Die Fraktionen N, F, V und W werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Polaritäten getrennt. Die Säuren und Basen werden mit Hilfe von KOH- und HCl-modifizierten stationären Phasen separiert. Der Extrakt wird über vier Vorsäulen und eine Hauptsäule mit jeweils zwischengeschalteten Mehrweg-Ventilen und unterschiedlich vorbehandelter stationärer Kieselgel-Phase geleitet. Die erste Vorsäule wird mit deaktiviertem (1 Stunde bei 200°C; 2 Stunden bei 600°C) Kieselgel 100 der Firma Merck mit zwei verschiedenen Korngrößen gefüllt. Die Körnung des unteren feinen Kieselgels liegt zwischen 0,063 mm und 0,2 mm und die ca. 1 cm dicke Schicht oben zwischen 0,2 mm und 0,5 mm. Die zweite und vierte Vorsäule enthalten KOH belegtes Kieselgel als stationäre Phase, die dritte Vorsäule HCl belegtes Kieselgel. Die Hauptsäule ist mit Kieselgel 60 A mit einer Korngröße von 0,045 - 0,063 mm der Firma Merck gefüllt. Sie enthält teilweise aktiviertes Kieselgel, ist also leicht polar. Der in DCM gelöste Extrakt wird nun über ein Injektionsventil auf die erste Vorsäule aufgegeben. Die Trennung erfolgt weiter über die zweite und dritte Vorsäule, sowie über die Hauptsäule. Sowohl die N- als auch die F-Fraktion werden mit einem DCM:MeOH-Gemisch (99:1;v/v) nacheinander eluiert und in Kolben überführt. Durch Spülen der Hauptsäule mit einem Lösungsmittelgemisch von Chloroform:Methanol:Aceton im Verhältnis 32:29:38 (v/v/v)

wird die V-Fraktion gewonnen. Die hochpolare W-Fraktion wird mit Methanol von der ersten Vorsäule ausgewaschen. Anschließend werden die Säuren von der zweiten Vorsäule mit einem DCM:Ameisensäure (99:1;v/v) Gemisch gespült. Die Basen werden von der dritten über die vierte Vorsäule mit Methanol eluiert. Alle Fraktionen werden entsprechend ihrer Lösungsmittelzusammensetzung unter verschiedenen P/T-Bedingungen am Rotationsverdampfer eingengt, überführt und quantifiziert.

Die gewonnene Neutralfraktion wird anschließend an einer MPLC (ebenfalls Firma Köhnen-Willsch) in spezifische Fraktionen getrennt. Bei dieser Methode wird die Fraktion in eine aliphatische, eine aromatische und eine niedrig polare NSO-Fraktion über eine Vorsäule und eine Hauptsäule getrennt. Die Trennung wird durch ein Zeitprogramm gesteuert. Über ein Backflush-Ventil wird die jeweilige Flussrichtung der Hauptsäule geregelt. Das Eluat wird vor dem Auffangen in Sammelgefäßen durch zwei Detektoren (UV und RI) geleitet, um die vollständige Elution der aliphatischen und aromatischen Fraktion zu verifizieren. Ein Drucker zeichnet das Chromatogramm auf.

Die Hauptsäule enthält die gleiche stationäre Phase, wie die des NSO-Separators. Die Vorsäulen sind ebenfalls wie beim vorangegangenen Trennverfahren mit desaktiviertem Kieselgel 100 der Firma Merck gefüllt. Auch hier werden zwei verschiedene Korngrößen verwendet. Die in Hexan gelöste Fraktion wird über ein Injektionsventil bei einem Druck von 1,6 MPa auf die Vorsäule injiziert. Die NSO-Komponenten werden zuerst auf der Vorsäule abgetrennt, hauptsächlich im groben Kieselgel. Die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe werden weiter auf die Hauptsäule geleitet. Dort wird die aromatische Fraktion im oberen Drittel auf der Hauptsäule von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgetrennt, welche die Hauptsäule durchlaufen und anschließend in einem Kolben aufgefangen werden. Durch Umschalten des Backflush-Ventils nach einem definierten Zeitintervall (6 min) werden zuletzt die aromatischen Kohlenwasserstoffe in entgegengesetzter Flussrichtung von der Hauptsäule eluiert und ebenfalls in einem Kolben aufgefangen. Bei diesem Schritt wird die Flussrate erhöht und der Druck wird auf 2,4 MPa angehoben. Zur Elution der NSO-Komponenten von der Vorsäule wird ein Lösemittelgemisch von DCM:MeOH im Verhältnis 93:7 (v/v) verwendet. Das Lösemittelgemisch befindet sich in einem Druckbehälter (1 - 2 bar). Die Fraktion wird über einen Teflonschlauch vollständig von der Vorsäule eluiert und in einem Kolben aufgefangen. Alle drei Fraktionen werden anschließend in einem Rotationsverdampfer eingengt, überführt und quantifiziert.

4.7.2 Gaschromatographie (GC)

Im Anschluss an die MPLC-Trennung folgt eine weitere Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Kerns U05 und der Alkohole des Kerns U03 mittels Gaschromatographie. Die in Hexan gelösten aliphatischen Kohlenwasserstoffe werden mit zwei Standards versehen (D_{50} -Tetracosan und D_4 -Cholestan) und an einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) der Firma Hewlett Packard (HP5890 Series II) gemessen. Die Säule (DB1HT) ist 30 m lang mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und 0,10 μm Filmdicke (1% Dimethylpolydioxan). Trägergas ist Helium. Die Injektionsmenge von 1 μl wird on column injiziert. Das Temperaturprogramm beginnt bei 60°C Ofentemperatur. Der Temperaturanstieg folgt bis 140°C mit 8°C/min und bis 350°C mit 4°C/min.

Um eine gute Trennung zu gewährleisten, werden die Alkohole zunächst mit BSTFA 40 min lang bei 85°C derivatisiert und somit silyliert. Zur Quantifizierung der Alkohole werden zwei Standards zugegeben (D_{37} - C_{18} OH und D_4 -Cholestan). Der Gerätetyp, das Trägergas und die Injektionsmenge bleiben bei den Analysen unverändert, allerdings wird hier ein Split-Injektor genutzt und die Flussrate beträgt 0,9 ml/min. Als Säule wird eine HP5TA (50 m Länge, 0,2 mm Innendurchmesser; 5% Phenyl-Methyl-Siloxan und 0,33 μm Filmdicke) verwendet. Das Temperaturprogramm wird leicht modifiziert (Starttemperatur 70°C; erster Gradient 10°C/min bis 140°C, zweiter Gradient 3°C/min bis 320°C).

4.7.3 Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Die in Hexan gelösten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Kerns U03 werden mittels GC/MS in ihre Einzelsubstanzen aufgetrennt. Der Gaschromatograph vom Typ GC5890 Series II der Firma Hewlett Packard ist an ein HP5989A Single Quadrupol Massenspektrometer gekoppelt. Die verwendete Säule ist ebenfalls, wie bei den Alkoholen, eine HP5TA. Temperaturprogramm, Trägergas, Injektionsmenge und Injektionsart sind vergleichbar mit der Alkohol-Analytik. Die Flussrate beträgt 1,2 ml/min. Die EI (Electron Impact) Massenspektren werden bei 70 eV im Full-Scan (80 - 340 amu) gemessen. Als Standard werden für die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die PCBs D_{10} -Pyren verwendet. Zur Quantifizierung der aliphatischen KWs dient D_{50} -Tetracosan, für die Hopane, Sterane und Diasterane D_4 -Cholestan.

4.7.4 TNT-Schnelltest

Da die Urftalsperre größtenteils innerhalb eines Truppenübungsplatzes liegt, wird an den Proben ein TNT-Schnelltest durchgeführt, um eventuelle Sprengstoffrückstände zu identifizieren. Der Vorteil dieses Schnelltests liegt in der einfachen Durchführung und in der Zuverlässigkeit auch bei geringen Nachweisgrenzen (HAAS, R., 1992).

Einige Milligramm Sediment werden auf ein Uhrglas (oder eine Tüpfelplatte) gegeben und mit einem Tropfen frisch angesetzten Lösemittelgemisches aus 1-molarer NaOH und Aceton im Verhältnis 1:1 (v/v) versetzt. Liegt eine Belastung mit TNT vor, folgt ein deutlicher Farbumschlag nach rot. Zum Vergleich der Reaktion wird ein 2,4,6 TNT-Standard ebenfalls mit der Reagenz versetzt. Bei diesem Schnelltest werden Mononitrotoluole und Hexogen allerdings nicht erfasst. Aber auch der Vergleich der GC-Analytik von Probe und TNT-Standard ergab keine Auffälligkeiten. Daher wird in dieser Arbeit nicht weiter auf Sprengstoffrückstände eingegangen.

4.8 Anorganische Geochemie

4.8.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Standardmethode zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Haupt- (Na, K, Mg, Ca, Al, Si, P, S), Neben- (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) und Spurenelementen (Nb, Y, Zr, U, Th, Ba) in Festgesteinen (LEWIS, D.W. et al., 1994; TUCKER, M., 1996). Das Prinzip der Analyse beruht auf der Erzeugung sekundärer Strahlung durch den Beschuss der Probe mit hochenergetischen Röntgenstrahlen. Die emittierten Wellenlängen und Intensitäten sind jeweils charakteristisch für einzelne Elemente. Die Intensität entspricht der Konzentration des Elements in der Probe.

Die Analysen werden im Institut für Mineralogie der Universität Köln durchgeführt. Die Sedimentproben werden zunächst entweder im Achatmörser oder in einer Pulverisette (Firma Fritsch) fein gemörsert und über Nacht bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Auf der Mikrowaage werden 600 mg (+/- 0,05 mg) Probenmaterial eingewogen und mit dem Flussmittel Di-Lithiumtetraborat versetzt, wobei sich die Menge des Flussmittels nach dessen Glühverlust richtet. Als Oxidationsmittel dient Ammoniumnitrat. Auf einer Brennerstrasse wird die gut durchmischte Probe bei etwa 1000°C komplett aufgeschmolzen. Die Probe wird in eine Platinkokille gegossen und über einem Luftstrom

abgeschreckt, um eine Auskristallisierung zu vermeiden. Die Messung erfolgt am Analysegerät der Firma Philips (PW2400). Die beim Schmelzvorgang entweichenden Gase werden anhand des Glühverlustes quantifiziert. Hierzu wird eine bestimmte Probenmenge im Glühofen innerhalb von 120 Minuten auf 1000°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei gleicher Temperatur geglüht. Nach dem Auskühlen wird der Glühverlust durch Rückwaage bestimmt.

4.8.2 Sequentielle Extraktion und ICP/OES

In Kooperation mit der Universität Essen (Dipl. Chem. Jens Rosenbaum-Mertens) werden die Sedimentkerne aus den Talsperren einer sequenziellen Extraktion unterzogen, um die Bindungsformen und die Bindungsstärke der enthaltenen Metalle zu untersuchen. Die Proben wurden in eine Ton/Silt (T/S)- und eine Feinsandfraktion (FS) getrennt und analysiert. Es handelt sich hierbei um Proben der Hälfte des Kerns U03, aus der die Dünnschliffe präpariert worden sind. Dies hat zur Folge, dass die Intervalle mit denen der vorliegenden Arbeit nicht identisch sind. Hier wird daher nur kurz auf die Ergebnisse eingegangen.

Die Sedimentproben werden bei der sequentiellen Extraktion nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, wobei deren Elutionsstärke stetig ansteigt (MERTENS, J., 2000). Grundsätzlich kann man wasserlöslich von austauschbar gebunden, organisch gebunden, oxidgebunden (Fe und Mn) und residual unterscheiden. Für jede Bindungsform stehen spezifische Reagenzien zur Extraktion zur Verfügung. In der Umweltanalytik existieren verschiedene Methoden zur Durchführung der sequentiellen Extraktion. Sie unterscheiden sich vor allem in der Anzahl der Arbeitsschritte, der Lösemittelwahl und der Dauer der Extraktion. Zur Bearbeitung der Talsperrenproben wird das Verfahren von ZEIJEN, H. et al. (1989) angewandt.

In diesem Verfahren erfolgt die eigentliche Auftrennung in insgesamt sieben Schritten (Tab. 2). Der Gesamtanteil an Schwermetallen in der Probe wird mittels RFA bestimmt. Um den Gehalt der im Residual gebundenen Metalle bestimmen zu können, wird die Summe der Einzelextraktionsgehalte vom Gesamtgehalt subtrahiert. Auf das genaue Extraktionsverfahren sowie die Arbeitsvorschriften wird an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen. Die Elementgehalte der Extrakte werden mittels ICP/OES bestimmt. Die Kalibrierungen für die Elemente sind jeweils auf die verwendete Lösungsmatrix abgestimmt.

Fraktion	Bezeichnung und Bindungsform	Extraktionsmittel
I	<i>Mobile Fraktion</i> Wasserlösliche und austauschbare (unspezifisch adsorbierte) Schwermetalle sowie leicht lösliche organische Komplexe	1 m NH ₄ NO ₃
II	<i>Leicht nachlieferbare Fraktion</i> Spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an CaCO ₃ gebundene Formen sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke	1 m NH ₄ Ac (pH 6)
III	<i>An Mn-Oxide gebundene Fraktion</i>	0,1 m NH ₂ OH-HCl + 1 m NH ₄ Ac (pH 6)
IV	<i>Organisch gebundene Fraktion</i> Auch karbonatisch gebundene Spezies	0,025 m NH ₄ -EDTA (pH 4,6)
V	<i>An schlecht kristallisierte Fe-Oxide gebundene Fraktion</i>	0,2 m NH ₄ Oxalat (pH 3,25)
VI	<i>An gut kristallisierte Fe-Oxide gebundene Fraktion</i>	0,1 m Ascorbinsäure in 0,2 m NH ₄ Oxalat (pH 3,25)
VII	<i>An Sulfide</i> und schwer lösliche organische Substanzen gebundene Fraktion	30%ige H ₂ O ₂ + 1 m NH ₄ Ac (pH 2)

Tab. 2: Die sequentiellen Extraktionsverfahren nach ZEIEN, H. et al. (1989), modifiziert nach DÖLLING (1995) aus MERTENS, J. (2000).

5. Ergebnisse

5.1 Urftalsperre

Zusätzlich zu den Ergebnissen der Kernaufbereitung wird ein Teil der Resultate der Studie an Oberflächenproben des Einzugsgebietes der Urftalsperre berücksichtigt, die in der Diplomarbeit von JURASCHEK, N., 2002, detailliert aufgeführt sind.

An dieser Stelle werden die wichtigsten Ergebnisse, insbesondere der Bezug zwischen Schadstoffgehalt und Korngröße erwähnt (HELLMAN, H. 1991) und später in die Diskussion mit einbezogen.

5.1.1 Sedimentologie und Datierung der Kerne

Die Untersuchungen an fünf Kernen der Urftalsperre zeigen die Umweltsituation eines waldreichen, ländlichen Gebietes in der Nordeifel auf und dienen dem Vergleich zu den stark belasteten Talsperren Harkortsee und Echthausen im Ruhrgebiet (Regier, A., 2002).

Für die in dieser Studie durchgeführte Detailbeprobung wurden von den insgesamt sechs Kernen der Urftalsperre zwei ausgewählt. Kern U03 ist mit 79 cm der längste erbohrte Sedimentkern und Kern U05 (43 cm) wurde im Hinblick auf mögliche Einflüsse des Schießbetriebes im Oberlauf der Talsperre ausgewählt. Um die Talsperre anhand zweier Probennahmestellen annähernd charakterisieren zu können, wurde von beiden Kernen neben der makroskopischen Beschreibung ein komplettes Dünnschliff-Profil erstellt (Abb. 5). Die daraus ersichtliche Sedimentationsgeschichte wurde jeweils verglichen und die Kerne konnten so ansatzweise korreliert werden. Bei beiden Kernprofilen sind vor allem die äußeren Einflüsse erkennbar, denen eine Talsperre ausgesetzt ist: Häufige Wasserspiegelschwankungen sind die Ursache für ständig wechselnde Sedimentationsbedingungen und Sturm- oder Hochflutereignisse beeinflussen den Eintrag von organischem Material. Die beiden Kerne weisen häufig Farbunterschiede auf, seltener sind deutliche Korngrößenwechsel zu erkennen. So sind z. B. bei U03 zwischen 20 cm und 40 cm Teufe sowie am Kernende mehrere dunkle Zwischenlagen erkennbar, zwischen 50 cm und 62 cm hingegen ist weder ein Farbwechsel noch ein Unterschied in der Korngrößenzusammensetzung zu erkennen. Dies bestätigt sich im Dünnschliffprofil. Bei

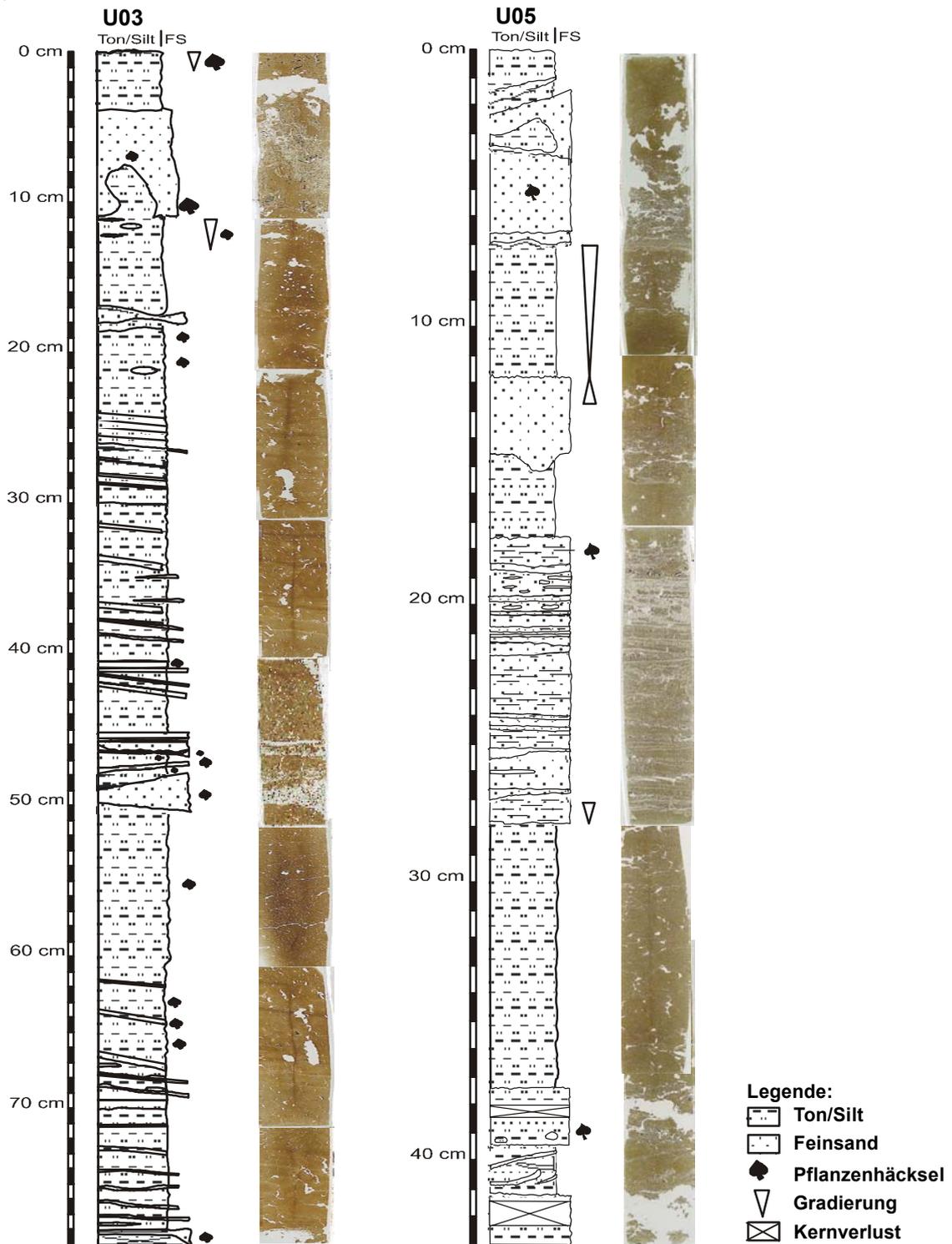


Abb. 5: Die Abbildung zeigt die Profile der Kerne U03 und U05 im Dünnschliff und die daraus erstellte Zeichnung der Sedimentologie. Der Kernverlust am Ende beider Kerne ist durch eine ausgeprägte Sandlage bedingt; der bei 3 cm Teufe bei U03 ist ein Schleifverlust innerhalb der Ton/Silt-Lage. Ebenfalls markant sind die Groblagen der Niedrigwasserstände 1974, 1976 und 1997 bei Kern U03, wobei die obersten 10 cm des Kerns auffallend gestörte Ablagerungsverhältnisse aufweisen. U05 zeigt über das komplette Profil deutlich höheren Einfluss der Wasserspielgeländerungen, erkennbar an den Groblagen.

U05 sind Farbwechsel ebenfalls erkennbar, hier besonders in den sandigeren Lagen zwischen 18 cm und 28 cm Teufe. Dieser Bereich entspricht ungefähr dem Intervall von 20 cm bis 40 cm Teufe bei U03. Detaillierte Erkenntnisse über das Sedimentationsgeschehen geben die Dünnschliff-Auswertungen. Abbildung 6 zeigt die Profile der beiden Kerne im Überblick und im Zusammenhang mit den Wasserspiegelschwankungen der letzten 35 Jahre.

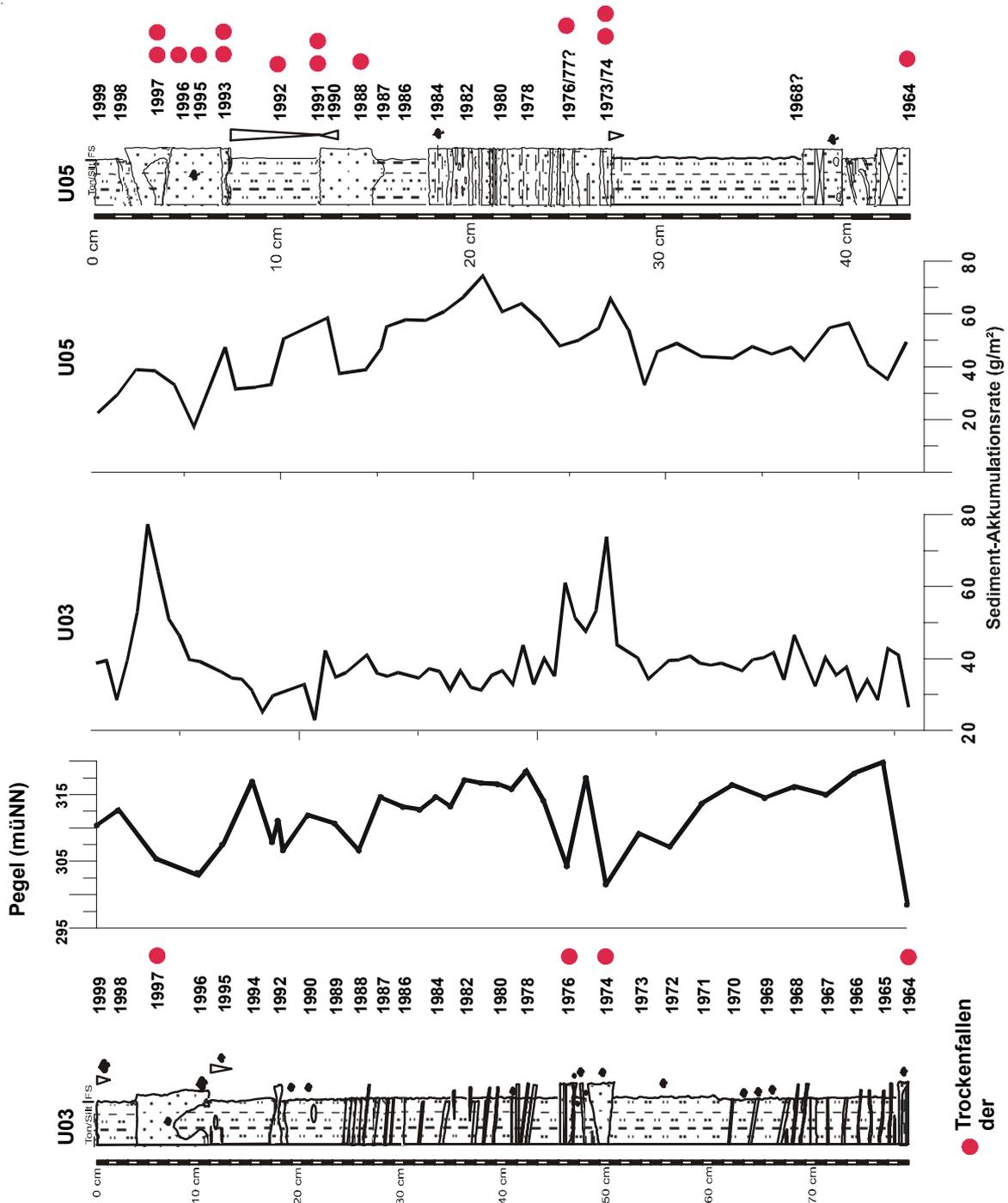


Abb. 6: Gegenüberstellung der beiden Kerne U03 und U05 mit Betrachtung der Akkumulationsraten (g/m²) gegen die Zeitskala. Die Pegelraten lassen sich nur mit dem Profil U03 korrelieren, die Datierung von U05 beruht auf wenigen Zeitmarken.

Die Beschreibung der Kerne folgt von 1964 bis heute, also von unten nach oben. Die Sand- und Pflanzenrestlage im untersten Zentimeter des Kerns U03 ist bei der Präparation zerstört worden. Bei 78 cm Teufe erfolgt ein Korngrößenwechsel. Die folgenden Ton/Silt Ablagerungen werden zunächst bis 74,5 cm Teufe von feinen Sandlagen begleitet, danach werden die Laminierungen durch Farbwechsel verursacht. Zwischen 68 cm und 70 cm treten erneut geringmächtige Sandlagen auf. Bis 61 cm Teufe sind nochmals zwei dunkel gefärbte Schichten zu erkennen und der Anteil an Pflanzenresten nimmt zu. Von 61 cm bis 50 cm folgt eine homogene Ton/Silt-Ablagerung, die keinerlei Schichtung oder Laminierung aufweist und nur sehr wenig Pflanzenmaterial enthält. Zwischen 50 cm und 45 cm sind die beiden Niedrigwasserstände von 1974 und 1976, durch Staumauerungsmaßnahmen bedingt, deutlich zu erkennen. Den beiden Sandlagen sind zwei Ton/Silt- und eine weitere Sandlage zwischengeschaltet, ebenso ist der Pflanzenrestanteil in den Groblagen deutlich höher. Die folgenden zwei cm sind ungestörte Ton/Silt Ablagerungen. Darauf folgen bis in 24 cm Teufe deutlich laminierte Ton/Silte. Die Laminierung wird hauptsächlich durch unterschiedliche Färbungen der Sedimente verursacht, zwischen 35 cm und 42 cm treten zusätzlich vermehrt dünne Sandlagen auf. Im weiteren Verlauf des Profils zeigt sich bis zu einer Teufe von 11 cm eine relativ gleichmäßige Ablagerung von Ton/Silten mit Tonlinsen und einer Sandlage bei 18 cm Teufe. Deutlich zu erkennen sind die gestörten Feinsandablagerungen der obersten 11 cm. Der durch die Dünnschliffpräparation verursachte Kernverlust bei drei cm Teufe ist durch die makroskopische Aufnahme des Kerns ergänzt worden. Hier befand sich eine mächtige Pflanzenrestlage, die bei der Präparation des Kerns nicht erhalten werden konnte. Allgemein weist dieser Kern in Bereichen mit deutlicher Lamination Sedimentlagen mit einem geringen Neigungswinkel zwischen 5° und 7° bezogen auf den Ablagerungshorizont auf.

Eine ähnliche Sedimentationsgeschichte wie bei U03 zeichnet sich trotz der geringeren Kernlänge auch bei U05 ab (Abb. 5). Die untersten beiden Zentimeter sind ebenfalls durch eine mäßig erhaltene Sand- und Pflanzenrestlage charakterisiert. Bis 39,5 cm folgt eine farblich laminierte Ton/Silt-Lage, die wiederum von einer zwei cm mächtigen Feinsandlage überdeckt wird. Hier treten vermehrt Pflanzenreste auf. Zwischen 37,5 cm und 28 cm tritt auch in diesem Kern eine ungestörte, nicht laminierte Ton/Silt-Ablagerung auf, vergleichbar mit der Ablagerung bei U03 zwischen 50 cm und 67 cm. Zwischen 28 cm und 17,5 cm Teufe folgt eine deutlich laminierte Ablagerungsfolge von Feinsanden. Die etwas mächtigeren Sande weisen zudem feine Farbunterschiede auf. Der Übergangsbereich von der Ton/Silt- zur Sandablagerung ist durch eine Gradierung

gekennzeichnet. Im oberen Übergangsbereich ab 20 cm Teufe liegen vermehrt Ton/Silt-Linsen vor und es treten Pflanzenreste auf. Zwischen 17,5 cm und 14,5 cm erfolgt wieder ein Wechsel zu Ton/Silten, die keinerlei Laminierung erkennen lassen. Eine homogene Feinsandlage ist bis 12 cm Teufe zu erkennen, die im oberen Übergang zur angrenzenden Ton/Silt-Ablagerung durch eine Gradierung gekennzeichnet ist. Diese Ton/Silt-Schicht endet bei 7 cm Teufe. Sie ist über die komplette Mächtigkeit zum oben angrenzenden Feinsand gradiert und lässt keine Lamination erkennen. Bis 2,5 cm Teufe folgen Feinsandablagerungen, z. T. mit Pflanzenresten, bei drei cm ist eine Tonlinse eingeschaltet. Die oberste 2,5 cm mächtige Ton /Silt-Lage ist bei 1,5 cm von einer Feinsandlage durchzogen. Dieser Bereich ist somit, vergleichbar mit Kern U03, in den oberen 3,5 cm deutlich gestört. Vergleicht man die sedimentologischen Ergebnisse mit denen der Elementaranalytik (TOC, TC, Suszeptibilität), so kann eine Parallele zwischen Gradierung und einem fining upward der Kohlenstoffgehalte sowie der Magnetisierbarkeit und des Extraktes an den Übergängen von Ton/Silt zu Feinsandlagen beobachtet werden (Abb. 8).

Die gemessenen Helligkeits- und Farbwerte des Kerns U03 ergeben eine Einteilung in drei (nach Rot-Grün-Werten a^*) bzw. in vier Abschnitte (nach Helligkeit L und Blau-Gelb-Werten b^*). Bei L und b^* ist im Kernintervall von 0 bis 15 cm Teufe ein deutlicher Abfall der Werte zu erkennen, darauf folgt ein Anstieg bis zu einer Teufe von 37 cm, darunter liegen die Werte zwischen 38 cm und 70 cm wieder niedriger, um am Ende zwischen 71 cm und 79 cm wieder deutlich anzusteigen (Abb. 7). Auffällig ist der Kernabschnitt zwischen 38 cm und 70 cm, wo bei beiden Messreihen nur sehr geringe Schwankungen auftreten. Bei den Rot-Grün-Werten (a^*) verschieben sich die Intervalle etwas nach oben (0 cm -15 cm; 16 cm - 37 cm und 38 - 79 cm Teufe), der Trend bleibt aber auch hier gleich. Auffällig ist allerdings, dass der Anstieg am Kernende hier ausbleibt.

Bei U05 treten die Farb- und Helligkeitswerte etwas unübersichtlicher auf, wie aufgrund der unterschiedlichen Sedimentationsbedingungen zu erwarten. Trotzdem ist auch hier eine grobe Gliederung in drei Abschnitte möglich. Ähnlich wie bei U03 ist eine relativ gleichmäßige Farbverteilung in der Kernmitte zu erkennen, die in den beiden Intervallen 0 cm -15 cm und 35 cm - 43 cm Teufe stärkeren Schwankungen unterliegen.

Die Datierung der Kerne anhand von ^{137}Cs und ^{210}Pb -Isotopenmessungen gestaltet sich bei U03 schwierig, bei U05 ist keine genaue Datierung möglich. Allerdings wird durch die Auswertung der Pegeldaten eine exakte zeitliche Gliederung beider Kerne möglich.

Die graphische Darstellung der ^{137}Cs -Daten des Kerns U03 zeigt einen deutlichen sog. Tschernobyl-Peak bei 1986 (Abb. 9). Ebenso ist ein leichter Anstieg der Aktivität an der

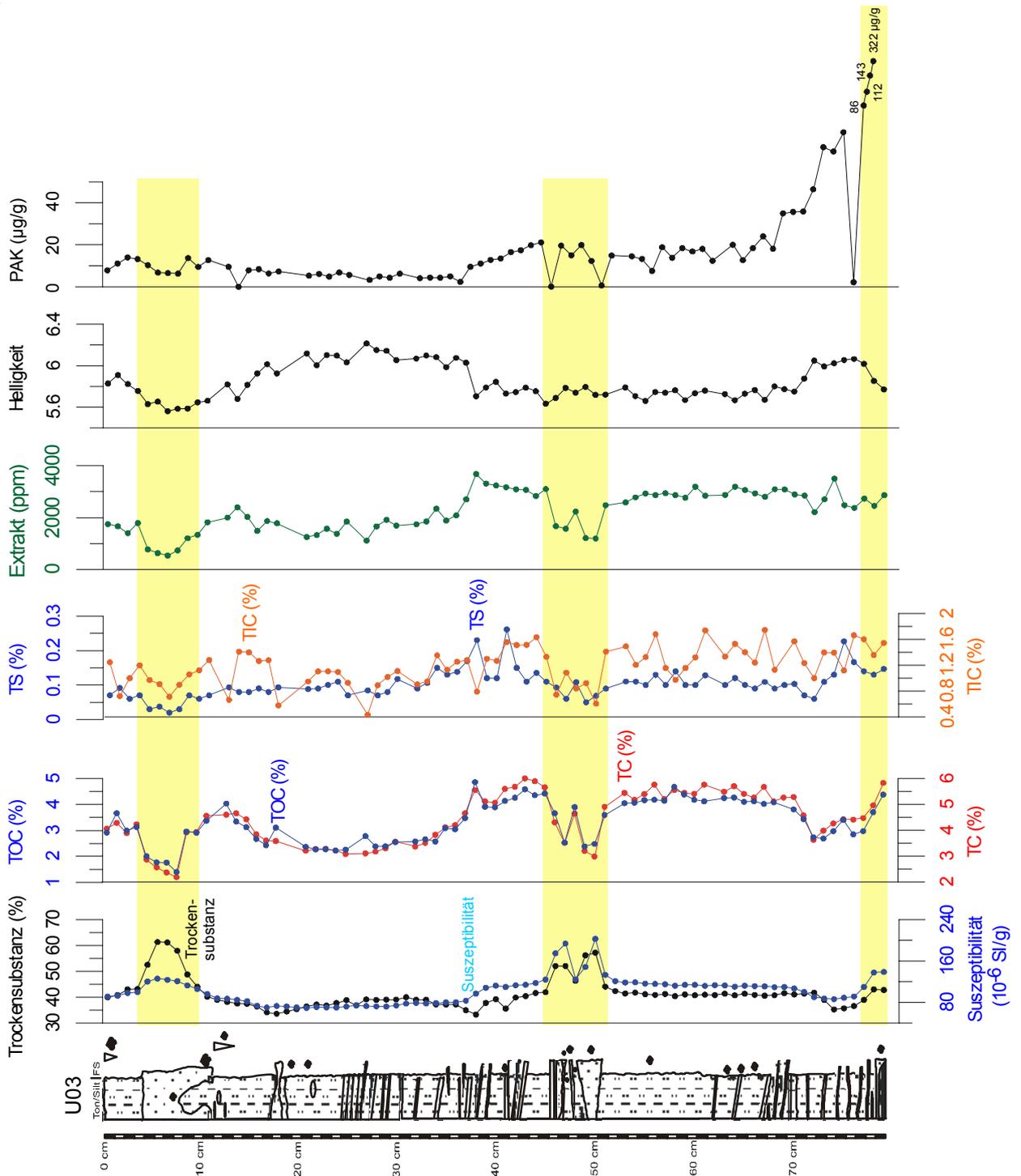


Abb. 7: Ergebnisse der Bulkparameter-Analyse des Kerns U03. In den durch die Balken unterlegten Sandlagen nehmen die Carbonatgehalte sowie der Extraktgehalt deutlich ab, Trockensubstanz und Suszeptibilität dagegen steigen an. Die markanten Korngrößenwechsel sind durch Niedrigwasserstände bedingt. Besonders auffällig ist der markante Anstieg des PAK-Gesamtgehaltes an der Basis des Kerns auf 322 µg/g.

Basis des Kerns bei 79 cm Teufe zu sehen, was auf einen erhöhten Eintrag von ¹³⁷Cs-Nukliden aufgrund der oberirdischen Atomwaffentests schließen lässt. Somit wird das Alter des unteren Kernendes auf 1964 bestimmt. Die Datierung mit ²¹⁰Pb gestaltet sich in

einem komplizierteren Ablagerungsraum wie dieser Talsperre schwierig. Zwar erhält man im Teufenintervall zwischen 16 cm und 42 cm relativ brauchbare Daten, die Sandlagen bei 1964, 1974, 1976 und 1997 verursachen jedoch eine Verfälschung des Alters durch Umlagerungsprozesse. Gerade der gestörte Messbereich zwischen 43 cm und 60 cm Tiefe während der beiden Niedrigwasserstände bei 1974 und 1976 entspricht nicht ausschließlich den umgelagerten Sedimenten. Vielmehr beginnt der Fehler der Datierung

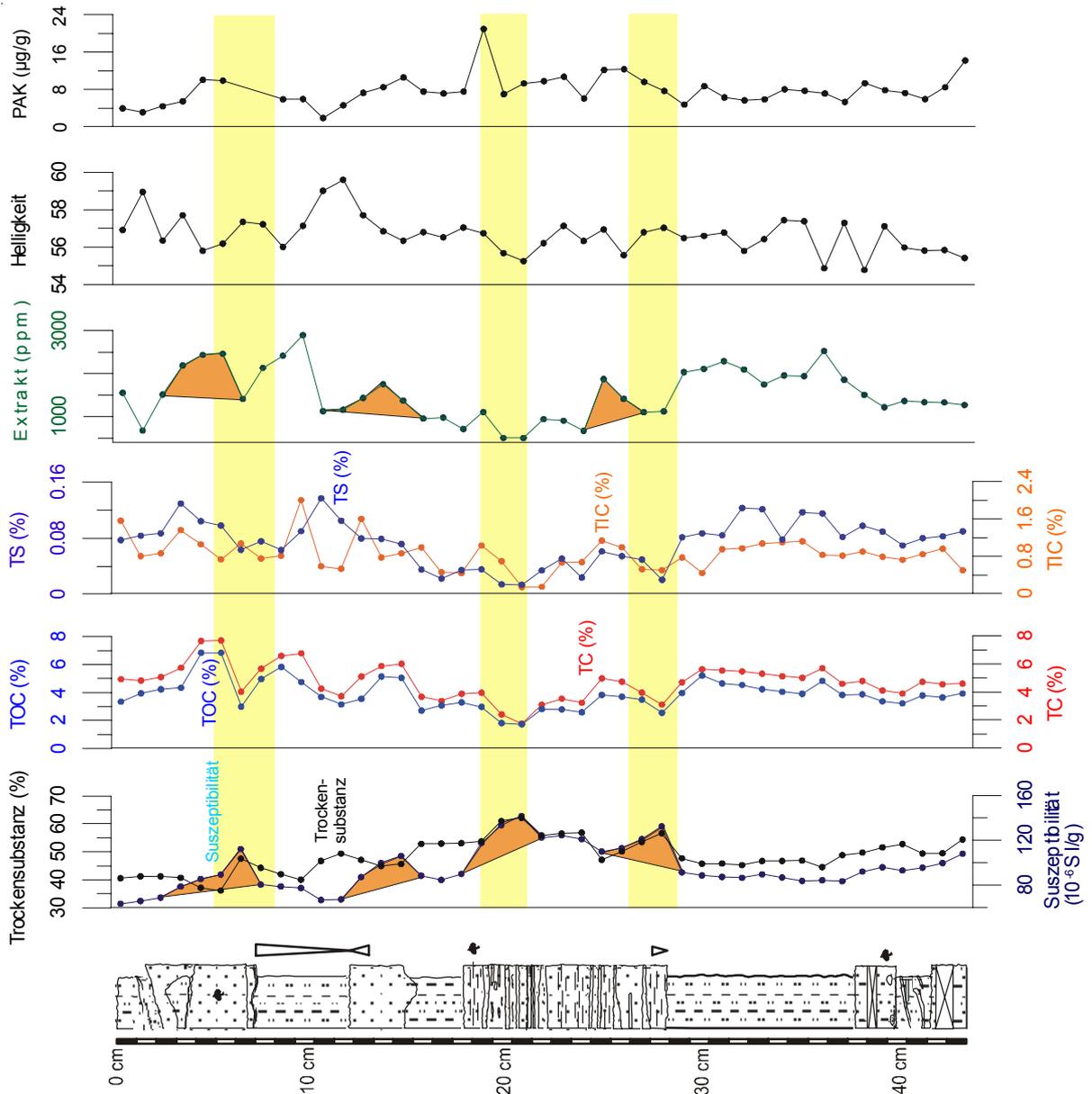


Abb. 8: Ergebnisse der Bulkparameter-Analyse des Kerns U05. In den Sandlagen verhalten sich Carbonatgehalte und Extrakt sowie Trockensubstanz und Suszeptibilität tendenziell wie bei Kern U03. Allerdings sind hier aufgrund der durchschnittlich wesentlich höheren Korngrößen keine besonders markanten Peaks zu erkennen. Die Balken unterlegen jeweils Konzentrationszu- oder abnahmen an Korngrößenwechseln bedingt durch Niedrigwasserstände. In ca. 28 cm Tiefe ist zudem bei allen Parametern ein Wechsel in den Ablagerungsbedingungen erkennbar, der vergleichbar mit der Änderung bei 1974 in Kern U03 ist. Die an zwei Beispielen rot markierten Kurvenabschnitte zeigen den wiederholt auftretenden fining upward Trend der Substanzgehalte in den Groblagen auf. Der Gesamtgehalt der PAKs zeigt hier zwar auch einen Anstieg an der Basis des Kerns, allerdings nicht so markant, wie bei U03.

bereits in einem Kernintervall, das sich durch außerordentlich ruhige Sedimentationsbedingungen auszeichnet (zwischen 51 cm und 60 cm Teufe). An der Basis des Kerns hingegen erscheint eine ^{210}Pb -Datierung wieder möglich. Datierungen anhand von Pb-Isotopenmessungen sind häufiger problematisch, da sie nur unter optimalen Sedimentationsbedingungen zuverlässige Ergebnisse bringen (ALBRECHT, A. et al., 1998). Talsperren erfüllen diese Voraussetzungen selten. Aufgrund der hohen Sedimentationsraten sind sie aber interessant für eine Detailbeprobung zur Erstellung eines hochauflösenden Schadstoffprofils.

Sinnvoll ist hier die Ergänzung der Isotopen-Datierung des Kerns anhand von ^{137}Cs und ^{210}Pb Isotopen durch die Pegelraten der Talsperrenbetreiber. So lässt sich die Sandlage an der Basis des Kerns zusätzlich mit einem Niedrigwasserstand 1964 datieren. Die beiden Wasserspiegelabsenkungen 1974 (49 cm - 50 cm) und 1976 (45 cm - 46,5 cm) sind weitere Zeitmarken, die eindeutig sedimentologisch im Profil belegbar sind. Die Zeitmarke von 1997, ebenfalls ein Niedrigwasserstand, ist zwar nicht exakt abgrenzbar, dennoch ist durch den markanten Korngrößenwechsel eine Zuordnung möglich. Die Akkumulationsrate (Abb. 6) bietet im Vergleich mit den Wasserständen ebenfalls Anhaltspunkte. So sind die beiden relativen Hochwasserstände von 1992 und 1994 aufgrund der niedrigeren Sedimentationsrate bei 21 cm bzw. 17 cm Teufe anzunehmen. Mit Hilfe der Akkumulationsrate kann zudem zwischen den bestehenden festen Zeitmarken interpoliert werden, so dass eine lückenlose Datierung möglich wird.

Beim Kern U05 sind aufgrund der wesentlich stärkeren Beeinflussung der Probenahmestelle durch deutlich niedrigere Durchschnittswasserstände keine optimalen Datierungen mittels ^{137}Cs oder ^{210}Pb möglich. Dennoch wird auch hier anhand von Sedimentationsgeschichte und Akkumulationsrate eine ungefähre zeitliche Zuordnung vorgenommen (Abb. 6).

In den unteren sechs cm tritt eine ähnlich unruhige Sedimentationsfolge auf, wie bei U03. Auch hier wechseln sich sandige Lagen mit Ton/Silt ab. Darüber folgt, ebenfalls vergleichbar mit U03, eine Phase sehr ruhiger Sedimentation zwischen 28 cm und 37,5 cm Teufe. Im Anschluss an diese Ton/Silt-Lage folgt bei U03 die erste Sandlage der Wasserspiegelsenkung 1974, bei U05 zeigt sich ein allgemeiner Korngrößenwechsel über insgesamt 9,5 cm bis zu einer Teufe von 17,5 cm. Danach folgen wieder Ton/Silt-Ablagerungen mit einer mächtigen Sandzwischenlage (zwischen 12 - 14,5 cm Teufe). Der obere Kernbereich zwischen 0 cm und 7 cm ist auch bei U05, vermutlich aus den

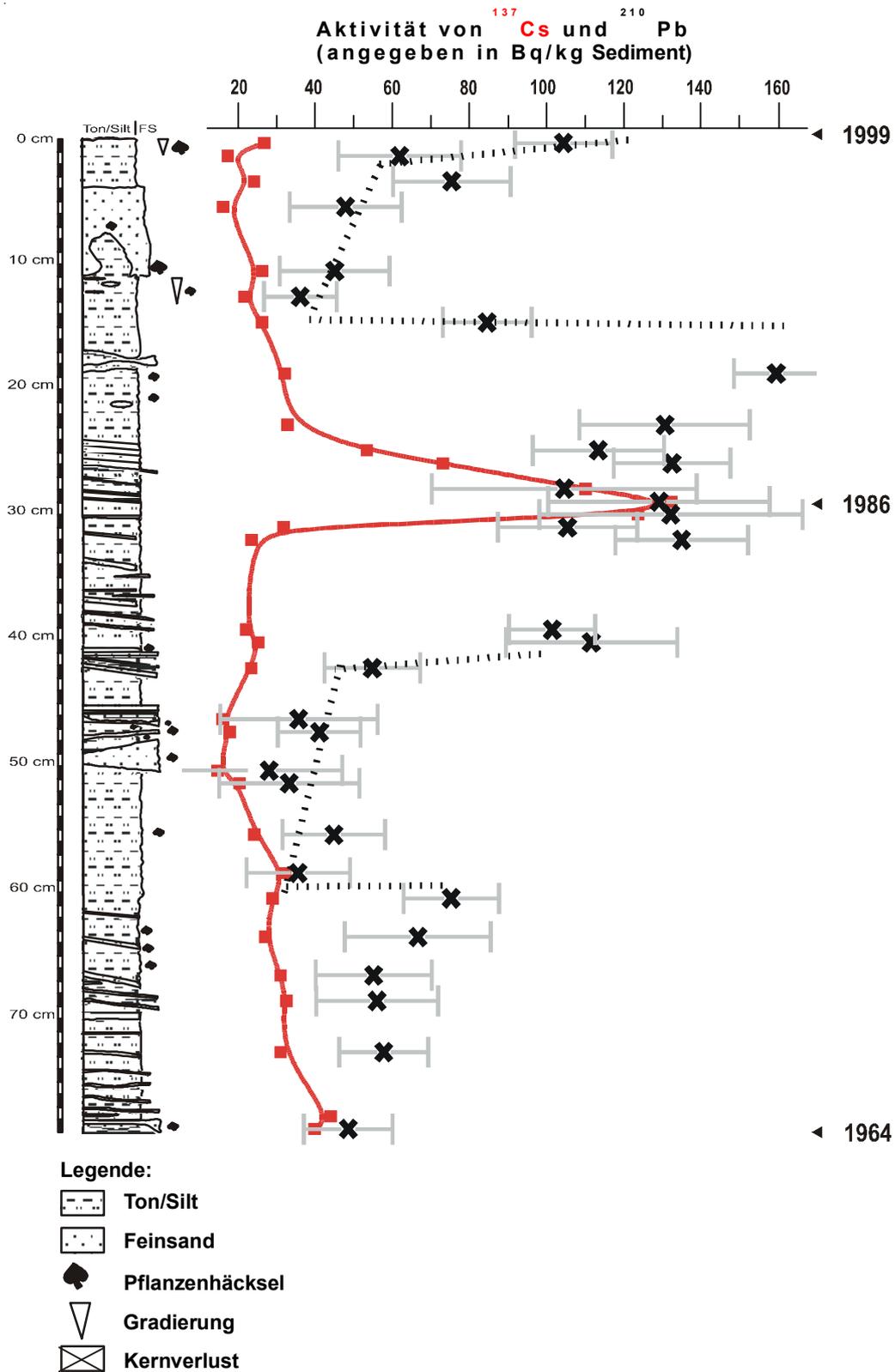


Abb. 9: Isotopdatierung anhand von ¹³⁷Cs und ²¹⁰Pb am Kern U03. Der ¹³⁷Cs-Peak bei 1986 ist deutlich ausgeprägt, am Kernende ist ein weiterer Anstieg zu erkennen, der auf die Atomwaffentests Anfang der 1960er Jahre zurückzuführen ist. Die ²¹⁰Pb-Datierung ist aufgrund der wechselnden Sedimentationsbedingungen schwierig. Man erkennt den Eintrag älteren Materials in den Sandlagen bei 1974/1976 und 1997 anhand der auffallend niedrigen Werte.

selben Gründen wie bei U03, deutlich gestört. Erosionslagen und Körngrößenwechsel lassen auch hier auf die Absenkung des Wasserspiegels 1997 schließen.

Im anschließenden Kapitel Diskussion werden die verschiedenen Datierungsmöglichkeiten der Talsperrenkerne, vor allem unter Einbezug der Event-Lagen, nochmals aufgegriffen und die Möglichkeiten der Rekonstruktion einer zeitlich hochauflösenden Sedimentationsgeschichte weiter ausgeführt.

5.1.2 Elementaranalytik und magnetische Suszeptibilität

Der Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TC), organischem Kohlenstoff (TOC), Stickstoff (N) und Schwefel (TS) in Sedimenten ist nicht zuletzt hinsichtlich der Bindungs- oder Mobilisierungseigenschaften verschiedener organischer und anorganischer Schadstoffe relevant. Die Änderungen des Gehalts an organischem Kohlenstoff im Kernprofil geben einen Überblick über die wechselnden Umweltbedingungen sowohl in der Talsperre als auch in deren Einzugsgebiet. Hierbei werden im TOC Gehalt sowohl die anthropogenen als auch die natürlichen Eintragsquellen berücksichtigt (BOURBONNIERE, R.A. et al., 1997).

Im Kern U03 verhalten sich der TC, TOC und TS annähernd gleich. Der Kohlenstoffgehalt nimmt jeweils in den Sandlagen deutlich ab, ebenso liegen am oberen Kernende deutlich geringere Konzentrationen vor. Generell sind zwei unterschiedliche Konzentrationsniveaus erkennbar: Von 1964 bis annähernd 1980 bzw. 38 cm Teufe, liegen die Werte des TOC bei 3,6 % und der TC beträgt ca. 5 %. Bis 1999 gehen die Kohlenstoffgehalte plötzlich auf 2,7 % TOC und 3,7 % TC zurück. Im oberen Bereich von 0 cm - 10 cm ist durch die gestörte Sedimentationsabfolge kein weiterer Trend erkennbar (Abb. 7).

Der TS-Gehalt reagiert weniger empfindlich auf die Korngrößenänderungen. Im unteren Kernabschnitt steigt der Schwefelgehalt deutlich an, ebenso wie nach dem Niedrigwasserstand 1976, hier parallel zum TC- und TOC-Gehalt. Generell liegen die Durchschnittskonzentrationen bei 0,1%.

Auch der Stickstoffgehalt zeigt die gleichen Trends wie TC- und TOC-Konzentration im Verlauf des Kerns. Hier sind ebenfalls markante Einbrüche in den Sandlagen zu erkennen, sowie Konzentrationsanstiege am unteren Kernende und nach 1976. Von diesen Schwankungen abgesehen liegen die Durchschnittsgehalte bei ca. 0,4%.

Im Kern U05 verhalten sich die Kohlenstoffgehalte ähnlich, jedoch mit deutlich geringer ausgeprägten Maxima (Abb. 8). In den obersten zwei Dritteln des Kerns sind sehr starke Schwankungen sowohl im TC- als auch im TOC-Gehalt festzustellen. Vor allem in den oberen sechs cm ist die auch hier stark gestörte Sedimentabfolge von einem deutlichen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes geprägt. Auffallend ist allerdings, dass der Anstieg nicht immer unmittelbar mit einem Korngrößenwechsel von Ton/Silt zu Feinsand erfolgt, sondern auch bei einem umgekehrten Wechsel (siehe Intervall bei 12 cm Teufe). Dies kann ein Hinweis auf Erosionslagen sein, da bei diesem Kern nicht zwei, sondern drei Intervalle mit jeweils unterschiedlichen Durchschnittskonzentrationen zu erkennen sind. Von 0 cm bis 15 cm liegen die mittleren Konzentrationen des TOC bei 4,5 %, beim TC bei 5,5 %. Von 16 cm bis 28 cm Teufe liegt der TOC-Gehalt bei 3,0 % und der TC-Gehalt bei 3,6 %. Bis zum Kernende steigt die TOC-Konzentration auf 4,1 % und die TC-Konzentration auf 4,9 %. Der Schwefelgehalt verhält sich ähnlich: Im ersten Intervall liegt er bei 0,14 %, im zweiten bei 0,07 % und im dritten Intervall wiederum bei 0,13 %. Die Ergebnisse der Elementaranalytik beider Kerne sind in Tab. 4 und 8 aufgeführt.

Die Ergebnisse der Elementaranalytik im Einzugsgebiet zeigen ebenso wie in den Sedimentkernen eine Kovarianz der TC- und TOC-Gehalte. Lokal ist der TC-Gehalt aufgrund des geologischen Hintergrunds erhöht. Die Bindung des TOC-Gehaltes an bestimmte Korngrößen ist von der Zusammensetzung der Sedimentproben abhängig. Überwiegt in der Probe der Anteil größerer Sedimente, so sind erhöhte TOC-Werte in der Ton/Silt-Fraktion festzustellen. Ist das Probenmaterial eher feinkörnig, steigen die TOC-Werte in der Feinsandfraktion. Der Schwefelgehalt lässt sich mit den jeweiligen TC- und TOC-Gehalten korrelieren.

Die magnetische Suszeptibilität wird in der Umweltanalytik hauptsächlich zur Korrelation von Schwermetallbelastungen in Sedimenten herangezogen (CHARLESWORTH, S.M. et al., 1997; CHAN, L.S. et al., 1998; DEARING, J.A. et al., 1998; LEES, J.A. et al., 1998a; LEES, J.A. et al., 1998b; HOFFMANN, V. et al., 1999). In dieser Arbeit sollte ebenfalls versucht werden, anhand der Magnetisierbarkeit des Materials eine Korrelation der einzelnen Kerne eines Sees zu erreichen. Dies ist aufgrund der sehr unterschiedlichen Sedimentationsbedingungen jedoch nicht möglich. Es sind zwar generelle Trends vergleichbar, so z. B. ein Anstieg der Suszeptibilität in Sandlagen im Verhältnis zu Ton/Silt-Ablagerungen und der Anstieg bei allen gewonnenen Kernen jeweils am Kernende, die Messergebnisse sind jedoch nur innerhalb des jeweiligen Kerns sinnvoll interpretierbar. In der Urftalsperre liegen die Mittelwerte der magnetischen Suszeptibilität bei U03 bei $102 \cdot 10^{-6}$ SI/g und bei

95 10^{-6} SI/g im Kern U05. Die deutlichen Anstiege auf die Maximalwerte liegen allerdings bei beiden Kernen in den Bereichen, die bereits aufgrund der Sedimentationsgeschichte als parallelisierbar gelten. So nimmt jeweils am Ende die Suszeptibilität zu (U03 steigt auf 139 10^{-6} SI/g, U05 auf 107 10^{-6} SI/g) (Abb. 7 und 8). Die beiden Sandlagen bei 1974 und 1976 im Kern U03 zeigen deutlich erhöhte Werte von 203 10^{-6} SI/g und 194 10^{-6} SI/g und das korrelierte Intervall im Kern U05 zeigt in dem entsprechenden Bereich ebenfalls einen Anstieg auf 132 10^{-6} SI/g. Die Sandlage in den oberen Abschnitten wiederum weist auch bei beiden Kernen erhöhte Werte auf (bei U03 steigen sie auf 125 10^{-6} SI/g und bei U05 auf 112 10^{-6} SI/g). Demnach kann mit diesem Vergleich der Datierungsversuch weiter belegt werden.

5.1.3 Extraktion

Im Einzugsgebiet liegen die Extraktgehalte zwischen 700 ppm und 4650 ppm in der Ton/Silt-Fraktion und zwischen 360 ppm und 5310 ppm in der Feinsand-Fraktion (JURASCHEK, N. 2002).

Die Extraktgehalte der beiden Kerne sind überwiegend gut mit den TC- und TOC-Gehalten korrelierbar (Abb. 7 und 8).

Im Kern U03 ist auch hier wieder die Einteilung in zwei Hauptintervalle ersichtlich, wobei die höheren Extraktgehalte wiederum im unteren Kernbereich zu finden sind. Der auch hier ersichtliche Umschwung in der Durchschnittskonzentration von 2742 ppm Extraktgehalt in der unteren Kernhälfte auf durchschnittlich 1610 ppm im oberen Bereich, liegt allerdings nicht erwartungsgemäß ebenfalls bei 38 cm, sondern erst bei 35 cm Teufe. Damit ist eine leichte Reaktionsverzögerung hin zu jüngeren Sedimenten erkennbar, da TC- und TOC-Gehalt bereits bei 38 cm, also ca. ein Jahr früher abnehmen.

Beim Kern U05 ist die Einteilung in drei Intervalle auch beim Extraktgehalt erkennbar, allerdings, wie auch bei U03, etwas gegen die Zeit verschoben. Die Intervalle liegen hier zwischen 0 cm und 9 cm Teufe mit Durchschnittsgehalten von 1966 ppm, zwischen 10 und 24 cm mit 1007 ppm und im unteren Bereich zwischen 25 cm und 43 cm bei 1686 ppm Extraktausbeute. Daraus ist außerdem ersichtlich, dass die Schwankungen des Extraktgehaltes bei Kern U03 wesentlich höher sind als bei Kern U05.

Die genaue Extraktzusammensetzung wurde durch Quantifizierung aller gewonnenen Fraktionen N,F,V,W,H,Q ermittelt. Bei U03 liegt der Anteil der Neutralfraktion N durchschnittlich bei 51,2 %. Der Höchstwert liegt bei 70,8 % in 67 cm Teufe und der niedrigste Wert bei 28,8 % in 34 cm Teufe. Insgesamt sind bei drei Proben außergewöhnlich niedrige Gehalte der Neutralfraktion bestimmt worden (4,1% bei 36 cm; 11,7% bei 50 cm und 16,2% in 75 cm Teufe). Die Ursache kann in einer fehlerhaften Trennung von N- und F-Fraktion liegen, da bei diesen drei Proben gleichzeitig ein außergewöhnlich hoher Gehalt der F-Fraktion vorliegt (50,1%, 71,3% und 58,4%). Ansonsten liegen die Durchschnittswerte der F-Fraktion bei 18,4 %, der Höchstwert bei 37,7% in 53 cm Teufe und der niedrigste Wert bei 9,5 % bei 77 cm Teufe. Auch hier sind bei insgesamt fünf Proben besonders niedrige Werte zwischen 2,8 % und 7,9% aufgetreten, die wiederum mit hohen Konzentrationen der N-Fraktion einhergehen (zwischen 60,5 % und 69,2%). Die Mittelwerte der Fraktionen V,W,H und Q liegen deutlich niedriger bei 4,1%, 8,5%, 14,9% und 2,9%. Da diese vier Fraktionen nicht weiter bearbeitet worden sind, wird hier auf Besonderheiten in der Verteilung nicht näher eingegangen.

Kern U05 verhält sich bei der Extraktzusammensetzung ähnlich. Auch hier ist der Anteil der Neutralfraktion mit durchschnittlich 57,6% am höchsten, gefolgt von der F-Fraktion mit 18,7%. Die übrigen Mittelwerte liegen ähnlich wie bei U03. V liegt bei 3,1%, W bei 5,0%, H bei 12,2% und Q bei 3,4%. Bei 7 und 8 cm Teufe sind ebenso Abweichungen der Durchschnittskonzentrationen von N und F zu erkennen. Die Gehalte liegen hier bei N deutlich niedriger (14,5 % und 15,9%) und bei F deutlich erhöht (63,7 % und 59,7%). Generell ist bei beiden Kernen ein gleichmäßiges Verteilungsmuster bei der Extraktzusammensetzung zu erkennen.

Die Gesamtergebnisse beider Kerne sind in Tab. 4 und 8 aufgeführt.

5.1.4 Aliphatische Kohlenwasserstoffe

5.1.4.1 n-Alkane

Die Verteilungsmuster der n-Alkane ist bei beiden Kernen ähnlich. Die Chromatogramme zeigen eine Bevorzugung der niedrigmolekularen Substanzen sowie der Komponenten mit ungeradzahlgiger Anzahl von C-Atomen. Die höchsten Konzentrationen erreichen n-

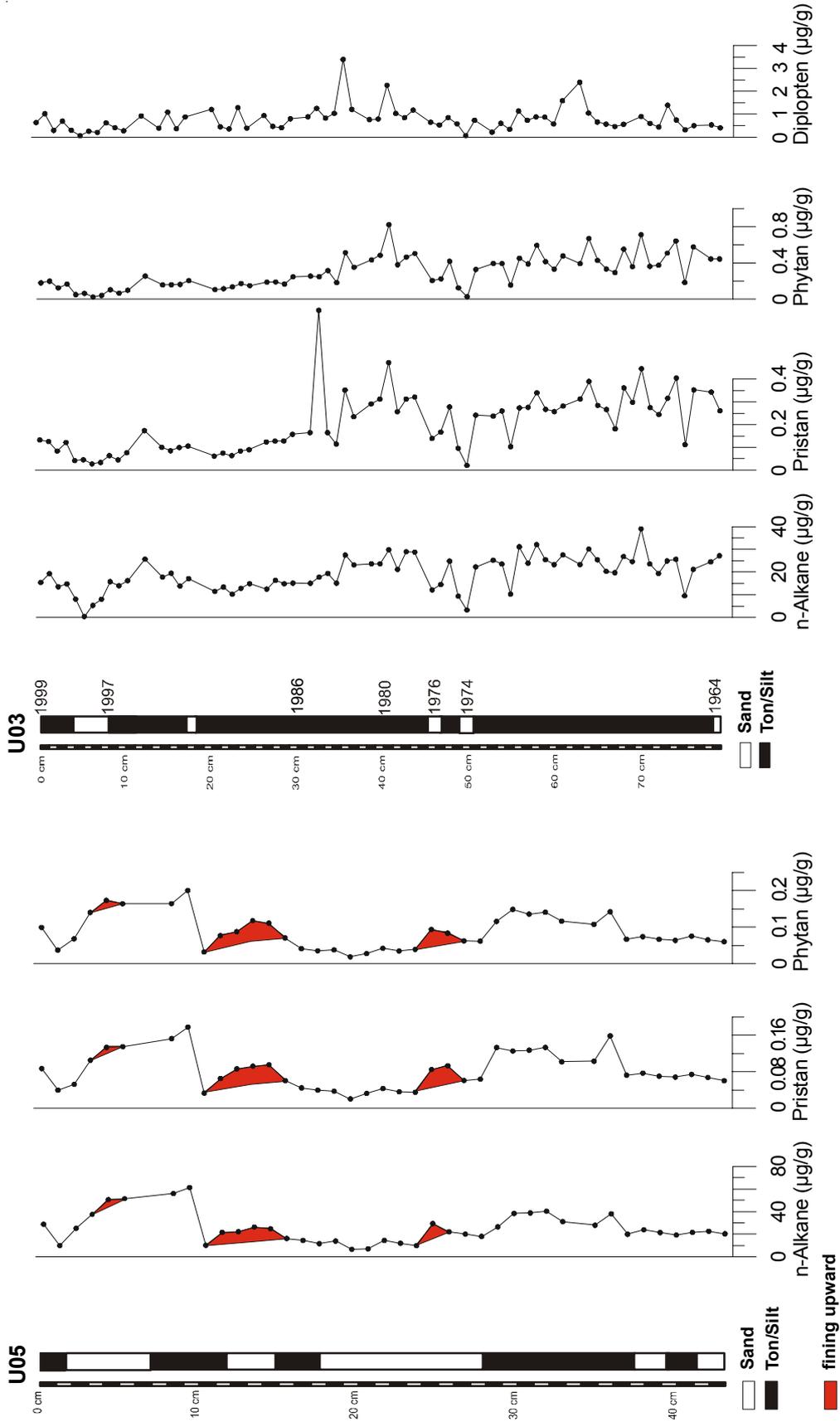


Abb. 10: Darstellung der n-Alkanverteilung bei U05 und U03 sowie der Isoprenoide Pristan und Phytan im Tiefenprofil. Diese zeigen einen deutlichen Trend zu niedrigeren Konzentrationen im Zeitraum 1983 bis 1999. Bei Diplopten (bei U05 nicht ausgewertet) ist dies nicht zu beobachten. Da Pristan und Phytan in beiden Kernen immer gleichmäßige Konzentrationsschwankungen aufweisen, ist von einer permanenten Kontamination durch fossile KWs nicht auszugehen.

C_{27} , $n-C_{29}$ und $n-C_{31}$. Zum Liegenden hin nimmt bei beiden Kernen der Grad der Biodegradation zu. Dies wird besonders bei U03 deutlich und machte die Trennung der aliphatischen KWs mittels GC/MS-Analytik notwendig.

Der durchschnittliche n-Alkan-Gehalt in U03 beträgt $19,3 \mu\text{g/g}$ Sediment. Die Verteilung über das Kernprofil lässt eine Dreiteilung erkennen (Abb. 10). In den obersten 14 cm variiert der Eintrag sehr stark, vermutlich aufgrund der sedimentologischen Bedingungen. Die Werte schwanken zwischen $0,4 \mu\text{g/g}$ und $26,0 \mu\text{g/g}$ und liegen im Durchschnitt bei $13,5 \mu\text{g/g}$. Es folgt wiederum eine gleichmäßige Konzentration im weiteren Kernverlauf bis zu einer Teufe von 35 cm mit durchschnittlichen n-Alkan-Gehalten von $15,2 \mu\text{g/g}$ und Schwankungen zwischen $10,4 \mu\text{g/g}$ und $19,7 \mu\text{g/g}$ Trockensubstanz. Zum Liegenden steigen die Gehalte wiederum an, wobei auch hier in den beiden Sandlagen 1974 und 1976 niedrige Werte gemessen wurden. Der Mittelwert beträgt in diesem unteren Intervall $23,1 \mu\text{g/g}$ bei einem Minimalwert von $3,2 \mu\text{g/g}$ und einem Höchstwert von $39,0 \mu\text{g/g}$ extrahierten Materials.

Der mittlere Gesamtgehalt an aliphatischen Kohlenwasserstoffen im Kern U05 liegt mit $25,6 \mu\text{g/g}$ Trockensubstanz deutlich höher als bei U03. Innerhalb des gesamten Kernprofils können drei Intervalle differenziert werden. Im oberen Bereich zwischen 0 und 10 cm Teufe liegt der n-Alkan-Gehalt bei $38,0 \mu\text{g/g}$ Sediment. Zwischen 11 und 23 cm fällt er auf $16,2 \mu\text{g/g}$ und steigt am Kernende zwischen 24 cm und 43 cm wieder auf $27,6 \mu\text{g/g}$ Sediment an. Damit entsprechen diese Intervalle denen, die auch in der Verteilung anderer, bereits genannter Parameter auftreten.

Die Verteilung der aliphatischen KWs und die Identifikation der peaks sind in Abb. 11 und 12 dargestellt. Die Alkane weisen eine überwiegend unimodale Verteilung auf. Eine Ausnahme bildet Probe 990896 zwischen 1 cm und 2 cm Teufe. Hier treten hohe Gehalte von ungesättigten Isoprenoid-Alkanen zwischen $n-C_{18}$ und $n-C_{19}$ auf (Abb. 13a). Mit zunehmender Teufe nimmt zunächst die Konzentration der kurzkettigen Alkane zu (Abb. 13b). In der Mitte des Kerns liegen vor allem höhere Konzentrationen bei den langkettigen Verbindungen vor (Abb. 13c). Mit zunehmendem Alter der Sedimente nimmt der Anteil an nicht trennbaren Verbindungen (UCM) zu (Abb. 13d). Diese sind durch eine Erhöhung der Basislinie erkennbar, dem sog. hump, der durch selektive Biodegradation von Kohlenwasserstoffen entsteht (BRASSELL, S.C. et al., 1980; GEARING, J.N. et al., 1991). In der Urftalsperre treten humps bevorzugt zwischen den n-Alkanen C_{27} bis C_{31} auf. Bei U05 zeigen die Ergebnisse der GC/FID-Analytik ähnliche Ergebnisse (Abb. 14 und 15).

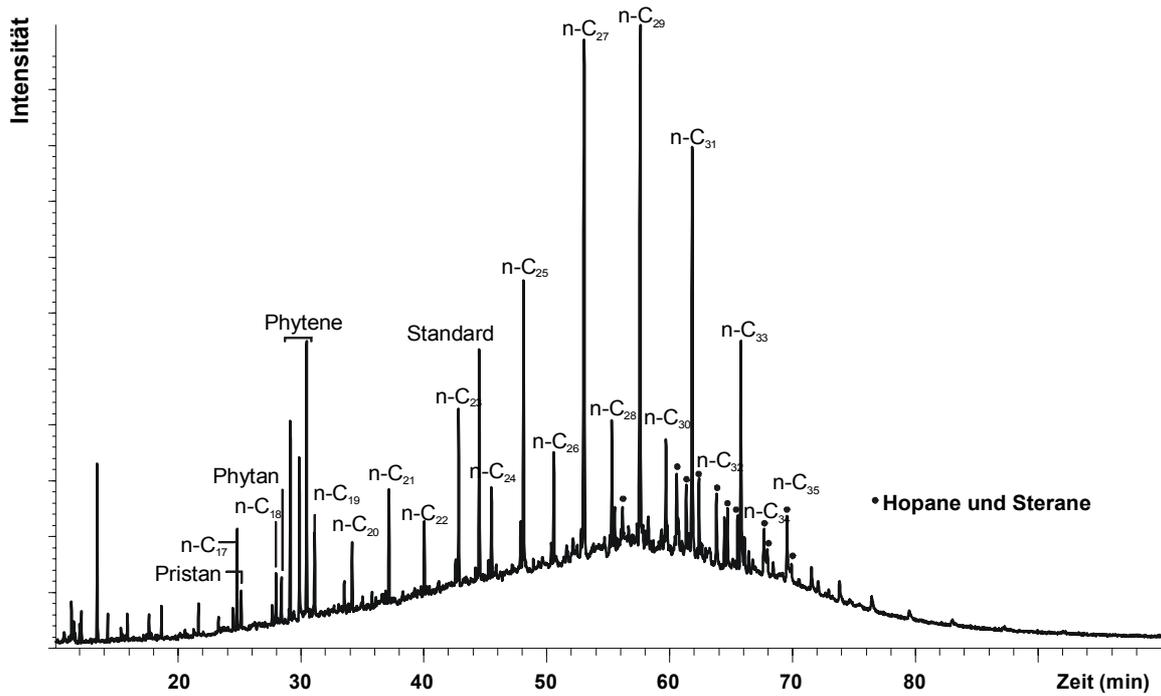


Abb. 11: GC/MS TIC der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bei U03 im Bereich 1-2 cm Tiefe (990896). Deutlich zu erkennen ist die Bevorzugung der Moleküle mit ungeradzahligem Anzahl von C-Atomen sowie die Maxima bei n-C₂₇, n-C₂₉ und n-C₃₁.

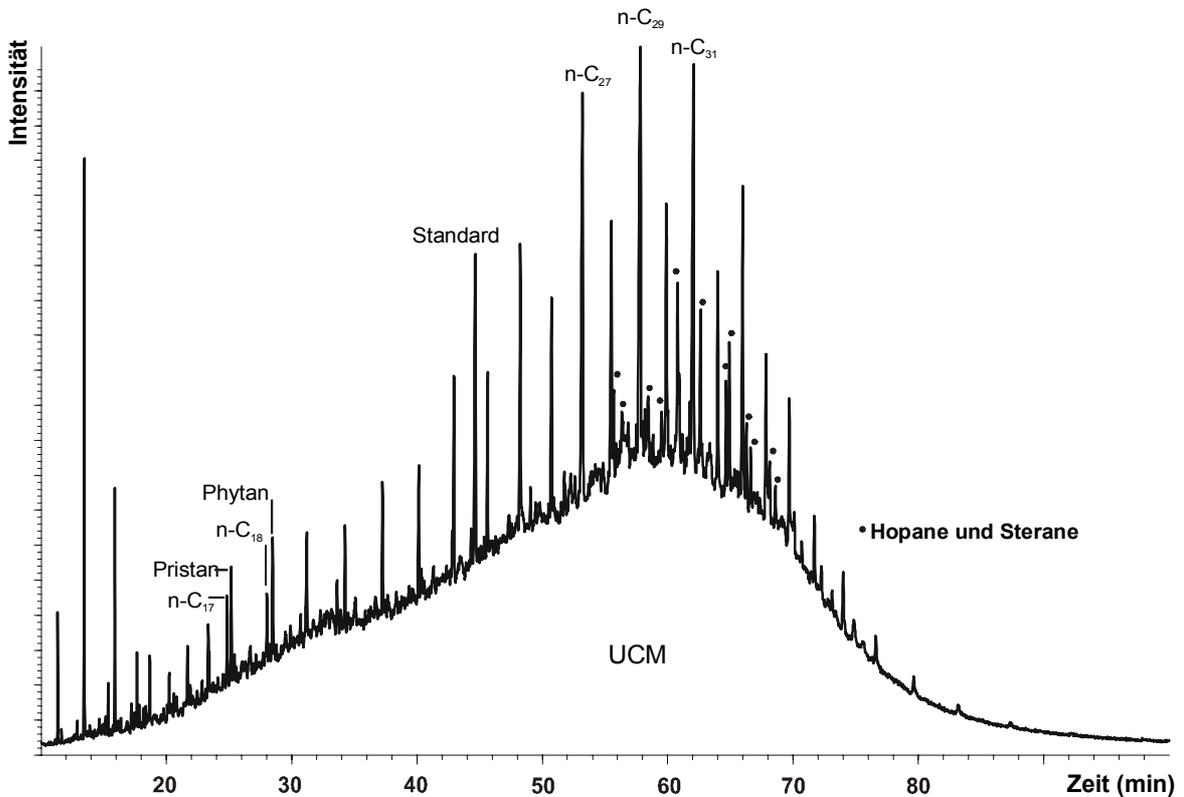


Abb. 12: GC/MS TIC der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bei U03 am Kernende zwischen 77 und 78 cm Tiefe (990972). Die Intensität der kurzkettenigen und langkettenigen Alkane ist erhöht. Das Chromatogramm zeigt die zunehmende Biodegradation in der Tiefe, erkennbar an den Verhältnissen n-C₁₇/Pristan und n-C₁₈/Phytan. Die Basislinie ist deutlich erhöht (UCM).

Im Einzugsgebiet der Urftalsperre liegen unimodale Spektren mit Bevorzugung der ungeradzahligen n-Alkane vor. Das Maximum tritt auch hier bei n-C₂₇, n-C₂₉ und n-C₃₁ auf. Eine unterschiedliche Verteilung ist in den Korngrößenfraktionen zu erkennen. In Olef und Bleibach liegen höhere Alkangehalte in der Ton/Silt-Fraktion vor, als in der Feinsandfraktion. Die höchste Konzentration wird in der Olef mit 211 µg/g TOC für n-C₂₉ gemessen, in der Feinsandfraktion betragen die Gehalte nur 200 µg/g TOC. Im Gegensatz dazu treten die höchsten Alkangehalte in der Urft und in der Oberflächenprobe der Urftalsperre bevorzugt in der Feinsandfraktion bei n-C₂₇ und n-C₂₉ auf. Die Talsperrenproben weisen geringere Konzentrationen auf, als die Sedimente der Flüsse (JURASCHEK, N. 2002).

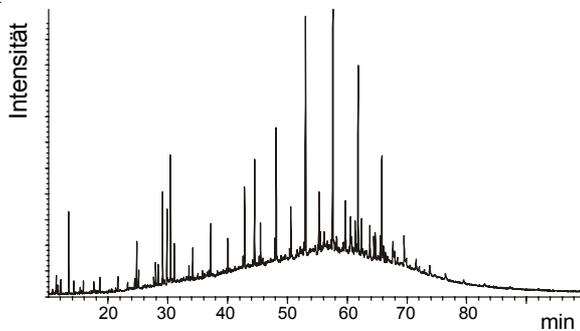


Abb. 13a: GC-MS TIC des n-Alkan Verteilungsmusters der Probe 990896 zwischen 1,5 und 2,5 cm Teufe bei Kern U03. Deutlich zu erkennen ist die bimodale Verteilung und das Maximum bei n-C₂₇, n-C₂₉ und n-C₃₁.

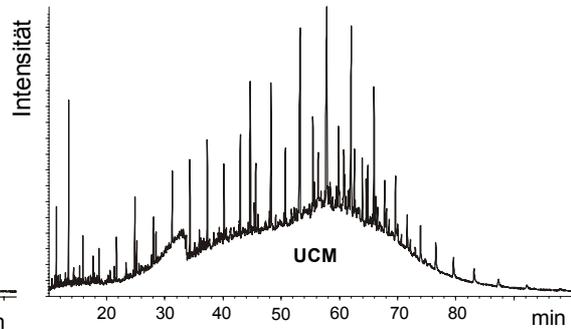


Abb. 13b: Das Verteilungsmuster der Probe 990900 zeigt eine Zunahme der Intensitäten bei den kurz-kettigen n-Alkanen. Da dieser Bereich innerhalb der Sandlage bei 1997 liegt, ist eine bakterielle Überprägung hier nicht auszuschließen.

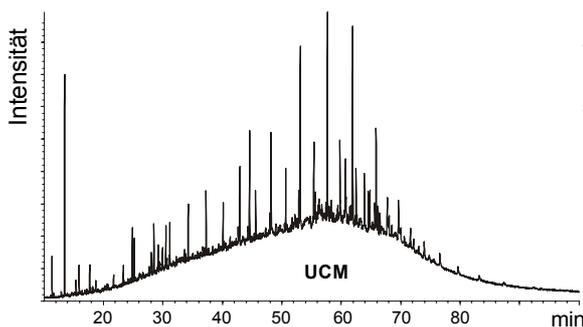


Abb. 13c: Beispiel aus der Kernmitte zwischen 35 und 36 cm Teufe (Probe 990935). In diesem Bereich ist eine höhere Konzentration der langkettigen n-Alkane zu verzeichnen. In dieser Probe ist der Phytan-Gehalt mit 0,82 µg/g am höchsten, was einen Hinweis auf Anwesenheit fossiler Kohlenwasserstoffe geben kann. Der CPI in dieser Probe liegt mit 7,1 allerdings etwas zu hoch, um dies eindeutig nachzuweisen.

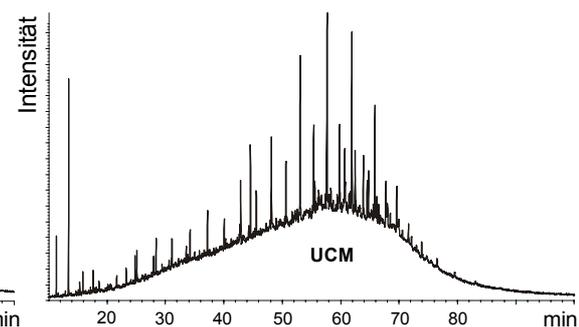


Abb. 13d: Beispiel für erhöhte UCM mit zunehmendem Alter der Sedimente. Dargestellt ist die Probe 990964 zwischen 72 und 73 cm Teufe. Man erkennt die fortgeschrittene Biodegradation an den deutlich geringeren n-Alkan Intensitäten im Vergleich zur Probe 990896 sowie am n-C₁₇/Pristan und n-C₁₈/Phytan-Verhältnis.

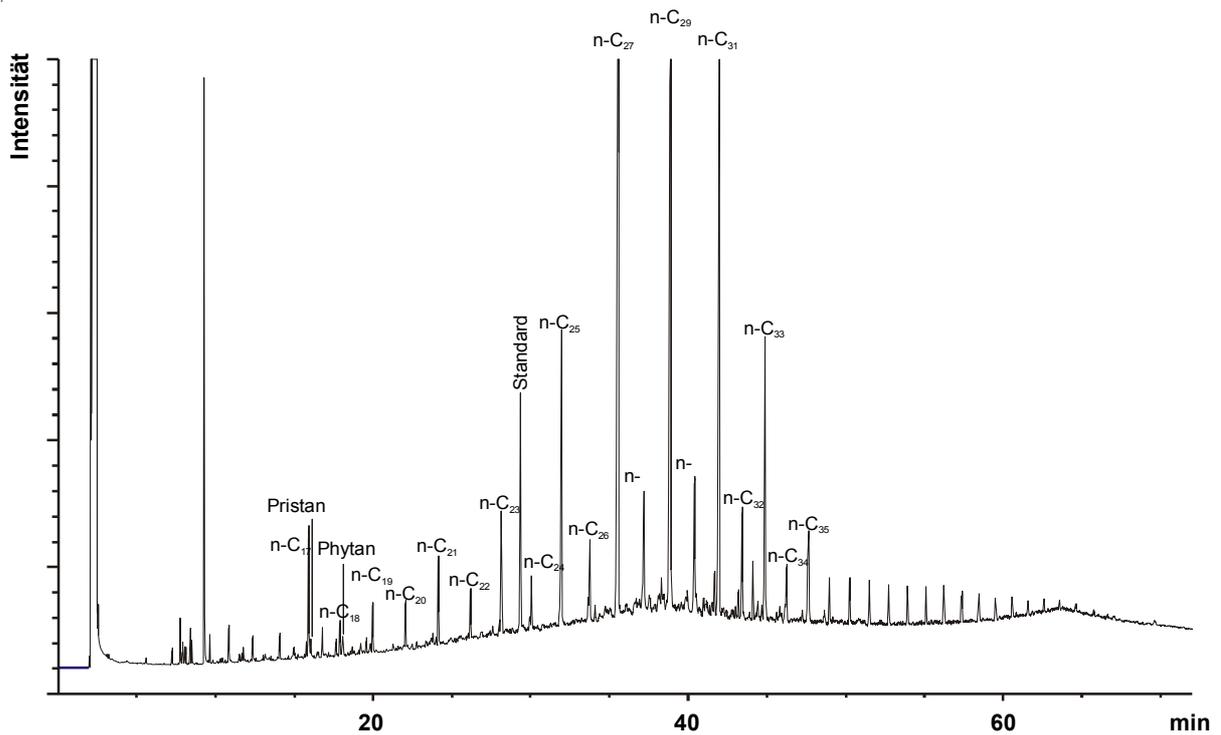


Abb. 14: GC/FID TIC der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bei U05 im Bereich 0 - 1 cm Teufe (991329). Auch in diesem Kern ist die Bevorzugung der Moleküle mit ungeradzahligem Anzahl von C-Atomen sowie die Maxima bei n-C₂₇, n-C₂₉ und n-C₃₁ zu erkennen.

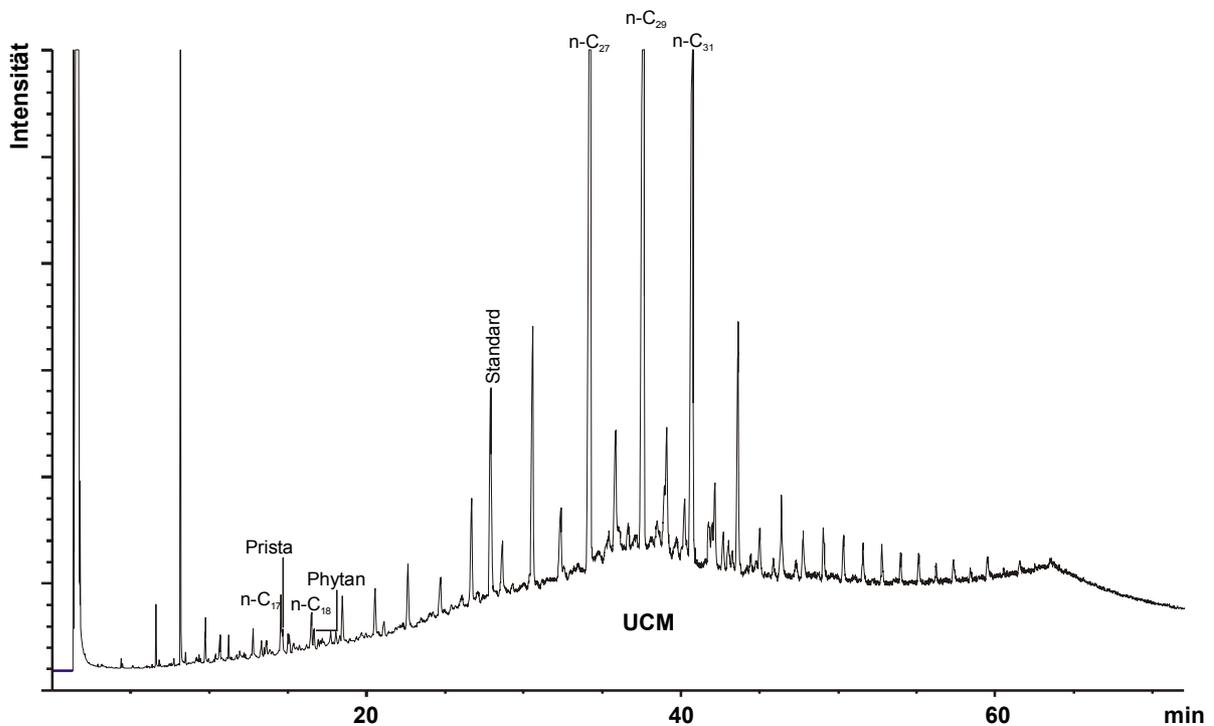


Abb. 15: GC/FID TIC der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bei U05 im Bereich 42 - 43 cm Teufe (991371). In diesem Kern ist die fortschreitende Biodegradation mit zunehmender Teufe ebenfalls zu sehen. Markant ist der bedeutend höhere Eintrag von Blattwachsmaterial, erkennbar an der hohen n-C₂₇, n-C₂₉ und n-C₃₁-Konzentrationen. Grobe Pflanzenpartikel werden bevorzugt an die Sandfraktion gebunden, die bei U05 aufgrund der Lage innerhalb der Talsperre dominiert.

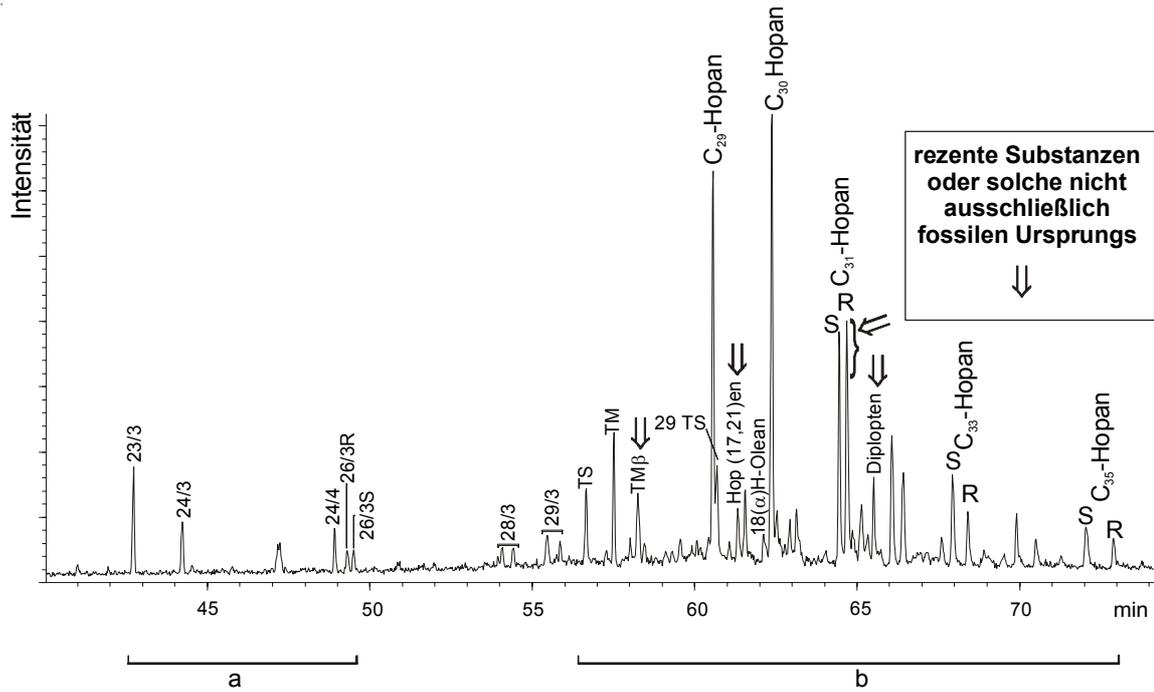


Abb. 16: GC/MS TIC der Hopane bei Kern U03 am Beispiel der Probe 990895 zwischen 0 und 1 cm Teufe. Markiert sind die jeweils quantifizierten Einzelsubstanzen sowie die beiden Substanzgruppen a und b aus der Ionenspur m/z 191. Die beiden Substanzgruppen sind in Abb. 17 gegen die Teufe geplottet.

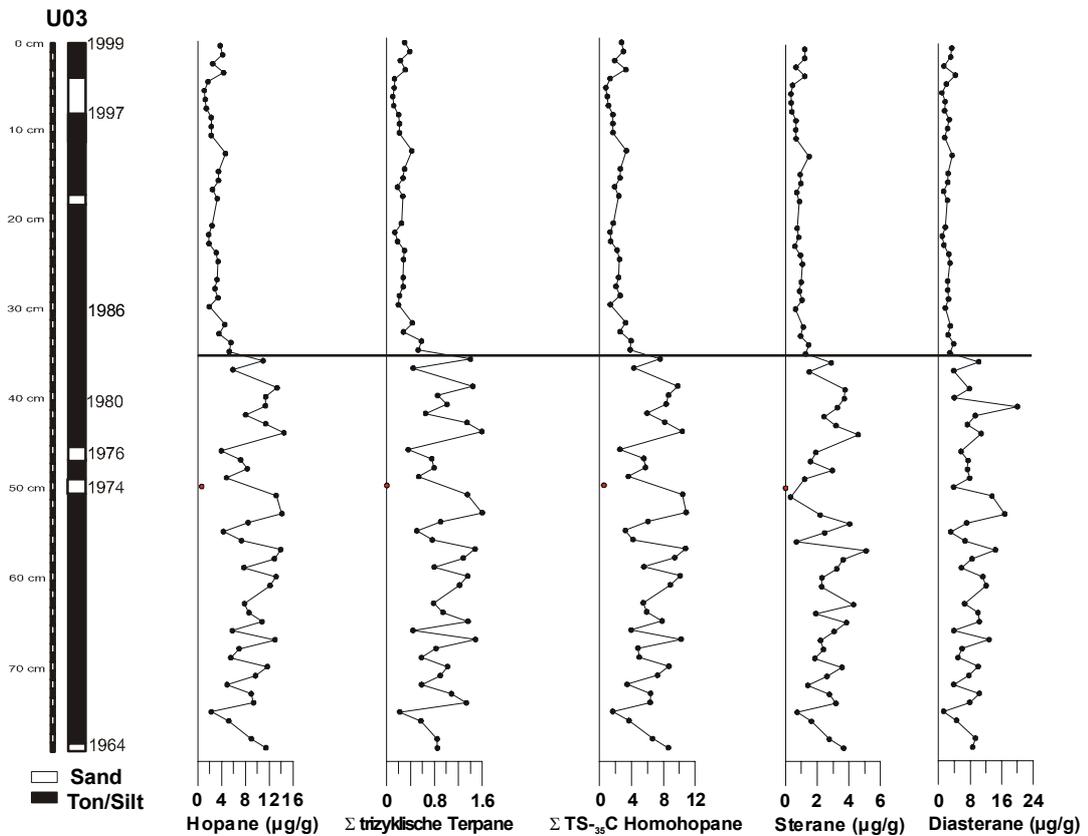


Abb. 17: Verteilung der Hopane im Teufenprofil von U03. Zu erkennen ist sowohl bei der Summe aller Einzelsubstanzen als auch bei den Substanzgruppen der Konzentrationsrückgang zwischen 1983 bis heute. Besonders der Eintrag von trizyklischen Terpanen und Steranen ist auf anthropogene Quellen zurückzuführen. Da auch die Hopankonzentration deutlich abnimmt, ist auch hier von einer erhöhten Kohlenwasserstoffkontamination zwischen 1964 und 1983 auszugehen.

5.1.4.2 Hopane

Hopane gehören zu den pentazyklischen Triterpenen und sind bakteriellen Ursprungs (KILLOPS, D. et al., 1997). Hohe Hopan-Gehalte deuten auf bakterielle Zersetzung organischen Materials höherer Pflanzen hin. Sie dienen in der Umweltgeochemie aufgrund ihrer häufigen Anwesenheit in Sedimenten als Quellenindikator für Kohlenwasserstoff-Kontaminationen, da rezent generierte Hopane von solchen aus fossilen Kohlenwasserstoff-Quellen anhand der Verteilung spezifischer Isomere eindeutig differenziert werden können.

Insgesamt wurden zehn Einzelsubstanzen aus der für Hopanoide charakteristischen Ionenspur m/z 191 identifiziert und quantifiziert (Abb. 16). Die Hopan-Verteilung bei U03 lässt eine Zweiteilung des Kerns mit hohen Durchschnittskonzentrationen von 7,5 $\mu\text{g/g}$ zwischen 1964 und Anfang der 1980er Jahre und niedrigen Konzentrationen von durchschnittlich 2,5 $\mu\text{g/g}$ bis 1999 erkennen (Abb. 17). Die Hopanverteilung im unteren Intervall ist sehr ungleichmäßig und starken Schwankungen zwischen 0,55 $\mu\text{g/g}$ und 12,45 $\mu\text{g/g}$ unterlegen. Im oberen Teil liegen die niedrigsten Werte bei 0,91 $\mu\text{g/g}$ und die höchsten bei 3,79 $\mu\text{g/g}$, allerdings ist hier ein wesentlich konstanterer Eintrag zu erkennen.

Bei der Betrachtung der Einzelsubstanzen sind unterschiedliche Trends erkennbar. Das Triterpenoid Diplopten beispielsweise lässt generell einen diffusen Eintrag über das gesamte Kernprofil erkennen mit drei extrem hohen Werten zwischen 0,22 und 0,26 $\mu\text{g/g}$ und ansonsten stetigen, aber deutlich hohen Schwankungen zwischen 0,01 und 0,12 $\mu\text{g/g}$ Trockensubstanz (Abb. 10). Die Durchschnittswerte liegen bei 0,07 $\mu\text{g/g}$. Hop(17,21)ene und 18(a)H-Oleanane zeigen den generellen Trend des Hopan-Gesamtgehaltes, allerdings ist der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Intervallen etwas schwächer. Bei Kern U05 konnte die Hopan-Verteilung infolge der Durchführung von GC/FID-Analysen nicht ausgewertet werden.

5.1.4.3 Sterane und Diasterane

Die Sterane und Diasterane werden im Kern U03 aufgrund der geringen Konzentrationen zusammen aus m/z 217 und m/z 218 integriert (Abb. 18) und nicht in ihren Einzelsubstanzen bewertet. Das Verteilungsmuster (Abb. 17) entspricht dem der Hopane.

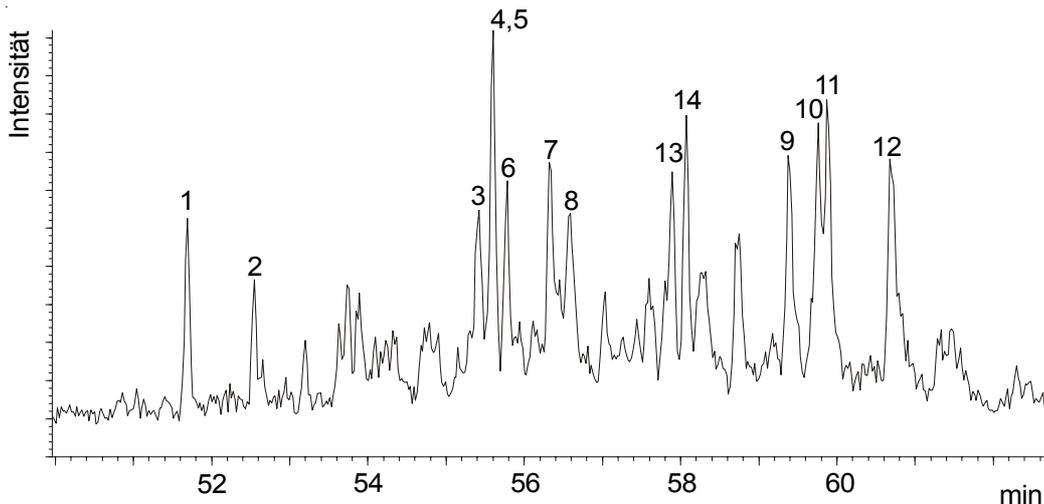


Abb. 18: GC/MS der Ionenspur m/z 217 der Probe 990951 des Kerns U03 zwischen 55 und 56 cm Tiefe. Die Verteilung der Sterane deutet auf Kohlenwasserstoff-Kontaminationen hin. Anhand der ausgeglichenen $C_{27}/C_{28}/C_{29}$ -Hopan Konzentrationen ist ein mesozoisches Öl, z.B. aus der Nordsee, als Hauptquelle anzunehmen.

1= C_{27} 20S-Diacholestan; 2= C_{27} 20R-Diacholestan; 3= 20S-5 α , 14 α , 17 α -Cholestan; 4= 20R-5 α , 14 β , 17 β -Cholestan; 5= C_{29} 20S-24-Ethylidiacholestan; 6= 20S-5 α , 14 β , 17 β -Cholestan; 7= 20R-5 α , 14 α , 17 α -Cholestan; 8= C_{29} 20R-24-Ethylidiacholestan; 9= 20S-5 α , 14 α , 17 α -24-Ethylcholestan; 10= 20R-5 α , 14 β , 17 β -24-Ethylcholestan; 11= 20S-5 α , 14 β , 17 β -24-Ethylcholestan; 12= 20R-5 α , 14 α , 17 α -24-Ethylcholestan; 13= $\alpha\beta\beta$ Methylcholestan 20R; 14= $\alpha\beta\beta$ Methylcholestan 20S

Auch hier nimmt der Eintrag Anfang der 1980er Jahre bis heute merklich ab und die ständigen Konzentrationswechsel pendeln sich auf ein gleichmäßiges Niveau bei einem Durchschnittsgehalt von 0,8 $\mu\text{g/g}$ Trockensubstanz ein. Im älteren Teil des Kerns liegt die mittlere Konzentration der Sterane bei 2,7 $\mu\text{g/g}$ und die Werte differieren zwischen 5,1 $\mu\text{g/g}$ und 0,3 $\mu\text{g/g}$, wobei die Konzentrationsunterschiede im oberen Teil nur zwischen 1,5 $\mu\text{g/g}$ und 0,3 $\mu\text{g/g}$ Sediment schwanken (Abb. 17).

Der Konzentrationsverlauf der Diasterane ist mit dem der Sterane korrelierbar (Abb. 17).

Die Analyse der aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Einzugsgebiet der Talsperre ergibt im Vergleich zu den Stauseekernen ein nahezu identisches Ergebnis. Auch hier sind die ungeradzahligen n-Alkane bevorzugt (CPI zwischen 5 und 24) und maximale Konzentrationen erreichen n- C_{27} , n- C_{29} und n- C_{31} . Allerdings treten hier ausschließlich unimodale Verteilungsmuster auf, im Gegensatz zu den Talsperrenproben, die uni- und bimodale Zusammensetzung aufweisen. Die n-Alkan-Gehalte in den Sedimenten von Olef und Bleibach sind in der Ton/Silt-Fraktion erhöht, in den Urft-Sedimenten dagegen in der Feinsand-Fraktion.

Im Vergleich zur Talsperre ist der Gehalt an kurzkettigen n-Alkanen (n- C_{15} bis n- C_{19}) in den Flusssedimenten geringer.

5.1.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Bei beiden Kernen wurden insgesamt 34 PAK-Verbindungen ausgewertet (Abb. 19 bis 22; Tab. 6 und 10), davon zählen 16 zu den US EPA (US Environmental Protection Agency)-PAKs (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren (Ph), Anthracen (An), Fluoranthen (Fl), Pyren (Py), Benz[a]anthracen (B[a]a), Chrysen (Chr), Benzo[b]fluoranthen (B[b]fl), Benzo[k]fluoranthen (B[k]fl), Benzo[a]pyren (B[a]p, Dibenz[a,h]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren (IP) und Benzo[ghi]perylen (Bghi)). Neben den EPA-PAKs ist der Gehalt der Methylphenanthrene und des Methylantracens bestimmt worden. Aufgrund des Erhalts einer besseren zeitlichen Auflösung werden die Schadstoffe später nicht als Gesamtsumme interpretiert, sondern es werden die 2- und 3-Ring Verbindungen (Abb. 23) und die Verbrennungs-PAK separat betrachtet (Abb. 24).

Auffällig ist der deutliche Anstieg nahezu aller PAKs beim Kern U03 Ende der 1960er Jahre um das Zehnfache. Im Bereich zwischen 67 cm und 79 cm Teufe (entspricht ungefähr 1964-1966) liegen die mittleren PAK-Gehalte bei 60,4 µg/g. Danach ist ein Konzentrationsrückgang auf 16,9 µg/g ersichtlich. Bei 43 cm Teufe bzw. ungefähr bei 1978 ist wiederum ein Rückgang von 16,9 µg/g auf durchschnittlich 12,9 µg/g PAK-Gesamtgehalt zu erkennen. Zwischen 0 und 34 cm Teufe oder 1984 bis 1999 liegen die Schadstoffgehalte nur noch bei durchschnittlich 7,5 µg/g Sediment.

Im Kern U05 sind keine vergleichbar deutlichen Trends nachvollziehbar, zudem liegt die Durchschnittskonzentration innerhalb des kompletten Profils wesentlich niedriger bei 8,3 µg/g Sediment. Vielmehr ist in diesem Kern eine gleichmäßige Verteilung der PAKs über den gesamten Zeitrahmen erkennbar.

Im Vergleich zu U03 fällt in U05 der weniger deutlich ausgeprägte Umschwung jeweils in den Groblagen auf, da vermutlich allgemein bei U05 aufgrund der niedrigeren Wasserüberdeckung keine ruhige Sedimentation erfolgen konnte. Der Anstieg an der Basis des Kerns ist weniger signifikant, dennoch ist der Trend jeweils vergleichbar (Abb. 8).

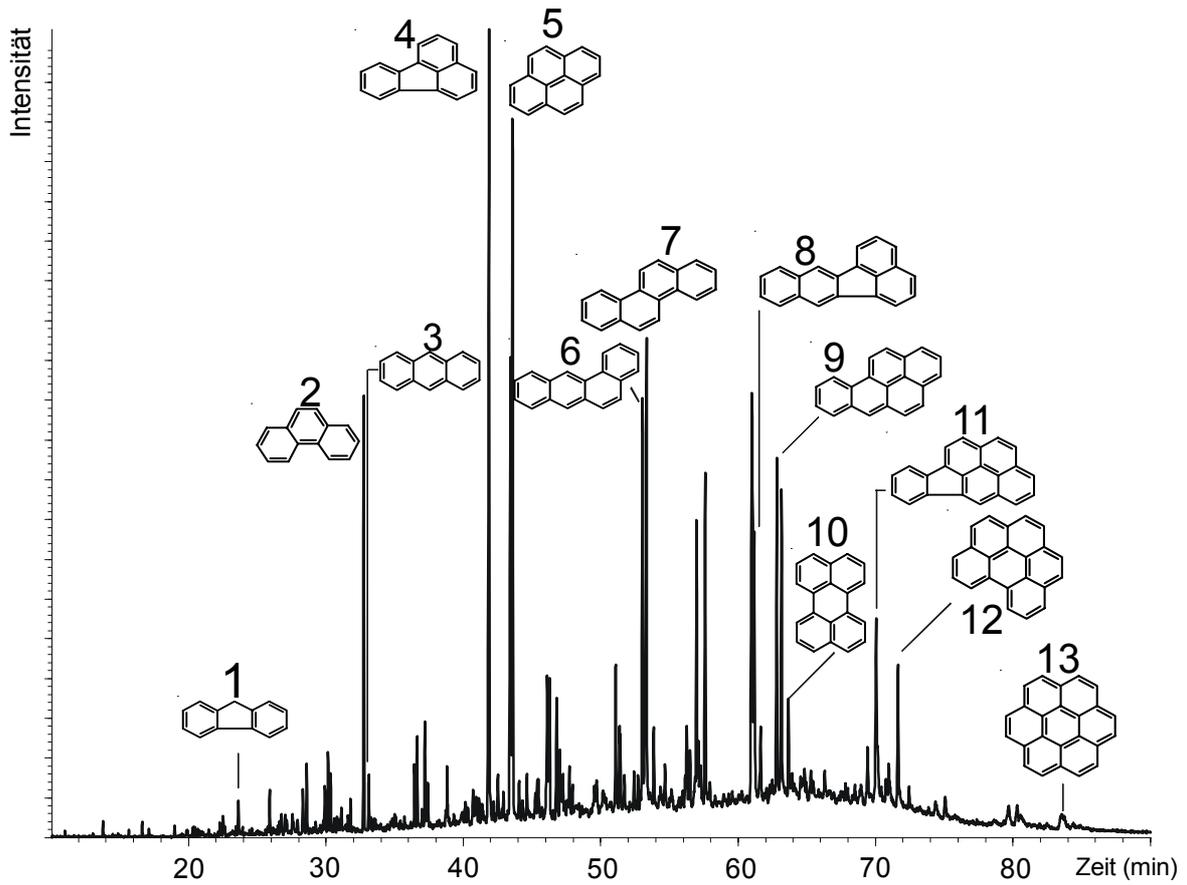


Abb. 19: GC/MS-TIC der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei U03 zwischen 0 und 1 cm Teufe (990895). Die aufgeführten PAKs stehen auf der Liste der US-EPA.

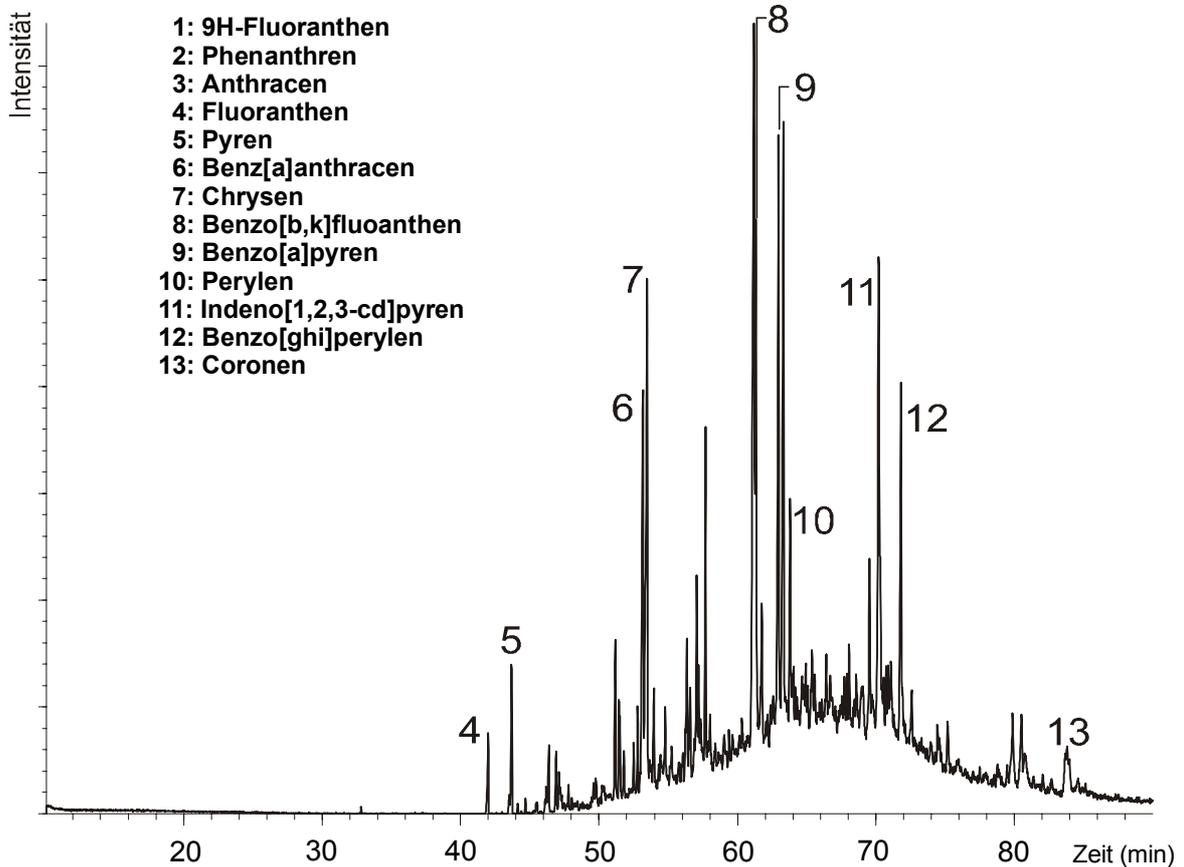


Abb. 20: GC/MS TIC der aromatischen KWs bei U03 zwischen 78 und 79 cm Teufe (990973). Die Konzentration der höher molekularen Verbindungen nimmt mit der Tiefe zu.

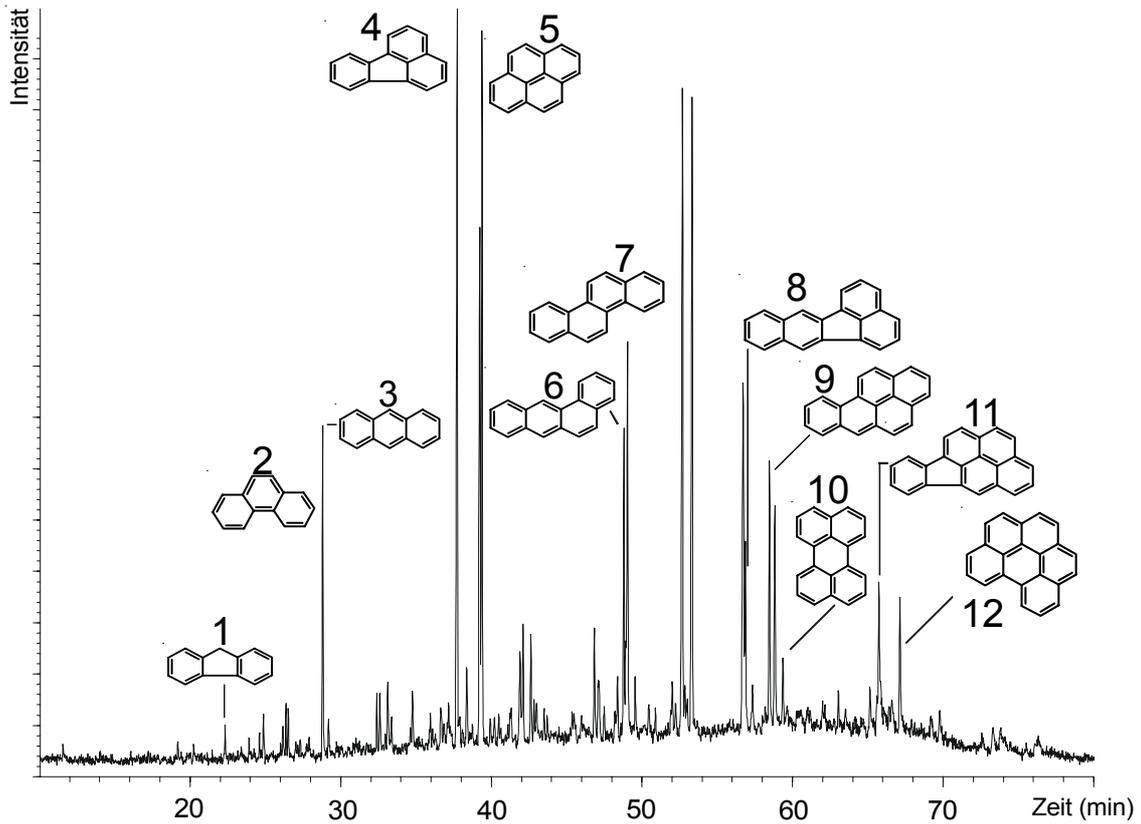


Abb. 21: GC/MS-TIC der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei U05 zwischen 3 und 4 cm Teufe (991332). Aufgeführt sind auch hier die PAKs der US-EPA-Liste.

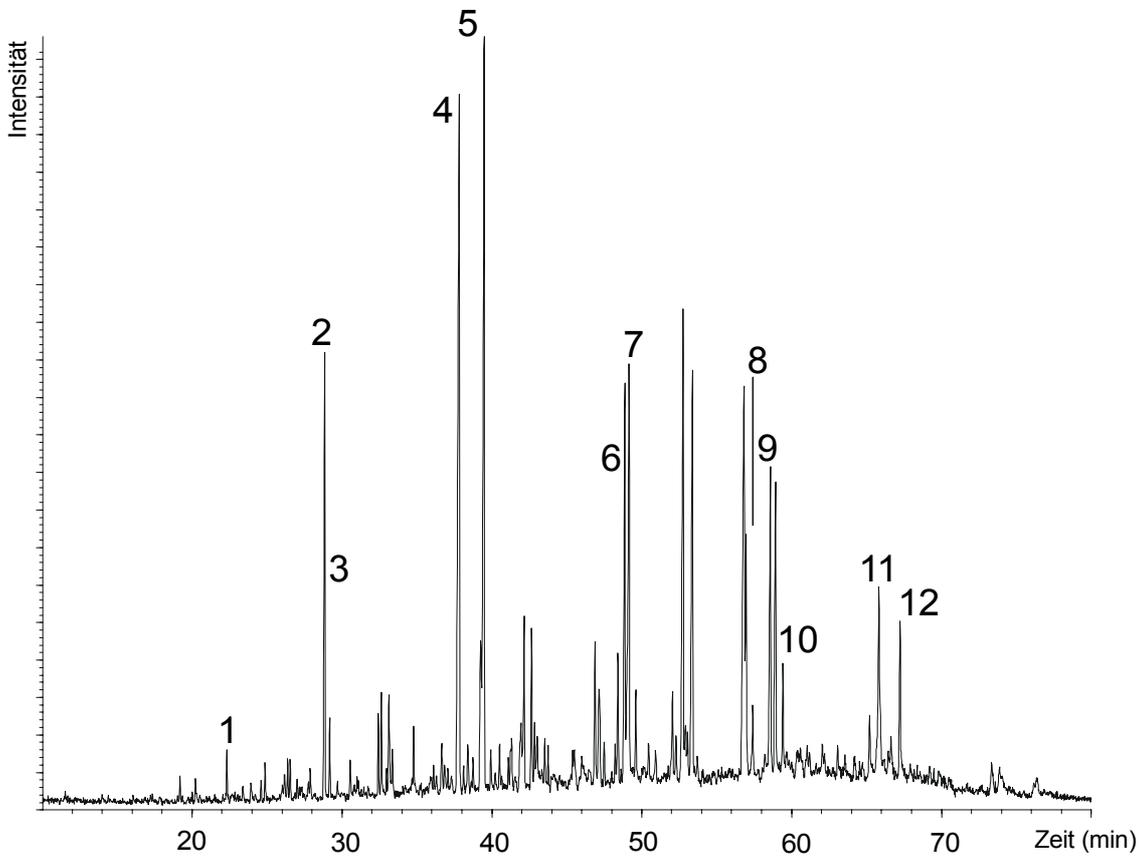


Abb. 22: GC/MS-TIC der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei U05 zwischen 42 und 43 cm Teufe (991371). Auffällig im Vergleich mit U03 ist die bessere Erhaltung der niedrigmolekularen Verbindungen.

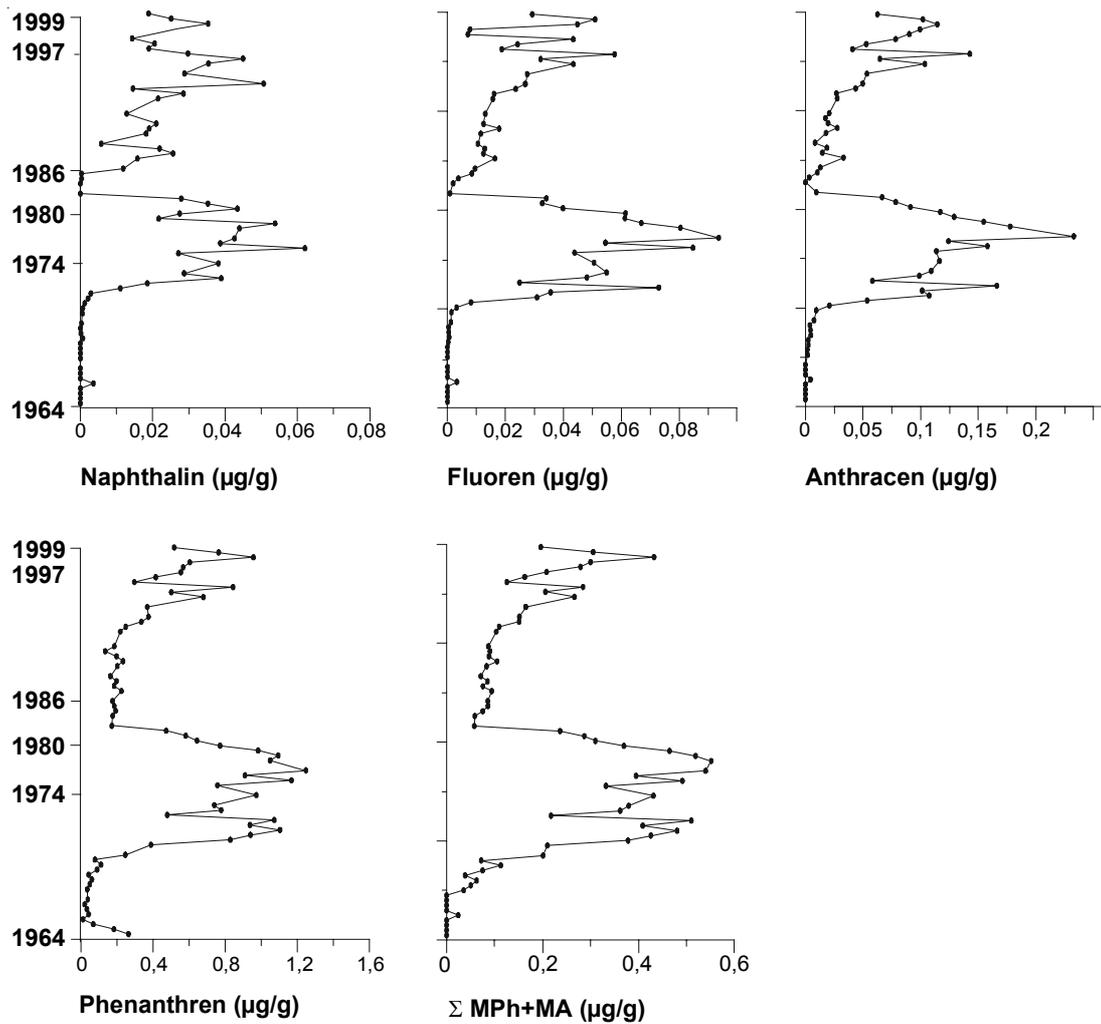


Abb. 23: Übersicht der 2- und 3-Ring PAKs des Kerns U03. Sie erreichen ihre höchsten Konzentrationen zwischen 1970 und 1982 und zeigen einen erneuten Konzentrationsanstieg zwischen 1995 und 1999. Zwischen 1964 und Anfang 1970 sind sie - ausgenommen Phenanthren - nicht nachweisbar. Die Summe der Methylphenanthrene + Methylanthracen zeigt gleiche Trends.

Betrachtet man den Gesamtgehalt an PAKs im Kern U03, so ist auch hier wieder eine Einteilung in zwei Kernabschnitte möglich, die bezogen auf die Tiefe im Verhältnis zum TC- und TOC-Gehalt annähernd deckungsgleich sind (Abb. 7). Abgesehen von dem sprunghaften Anstieg an der Basis des Kerns zwischen 71 cm und 79 cm mit 102 µg PAK/g Sediment liegen die durchschnittlichen Gesamtgehalte zwischen 0 cm und 38 cm bei 7,5 µg/g und zwischen 39 cm und 70 cm bei 17,8 µg/g.

Sowohl bei Kern U03 als auch bei Kern U05 weisen Fluoranthren, Pyren, Triphenylen und Chrysen, sowie Benzo[b]fluoranthren die höchsten Konzentrationen auf, wobei die Fluoranthren- und Pyren-Konzentration bei U03 in den letzten 8 cm des Kerns stark abnehmen und der Gehalt an Phenanthren im Kern U05 den Durchschnittgehalt an Triphenylen und Chrysen übersteigt (Tab. 10).

Bei Kern U03 verhalten sich die Konzentrationen der Einzelkomponenten in der Gruppe der untersuchten PAKs über das Gesamtprofil nicht gleich. In Abb. 23 ist zu erkennen, dass die Maximalkonzentrationen der 2- und 3-Ring Verbindungen (vertreten durch Fluoren, Ph, An) zwischen 1969 und 1981 liegen und in den obersten 10 cm erneut stark ansteigen. Im Vergleich dazu erreichen die PAKs aus Verbrennungsrückständen (Abb. 24), wie Fl, Py, B[a]a, Chr, B[b]fl, B[k]fl, B[e]p, B[a]p, IP und Bghi (VAN METRE, P.C. et al., 2000), ihre Maximalkonzentrationen zwischen 1964 und 1970. Bei dieser Gruppe PAKs

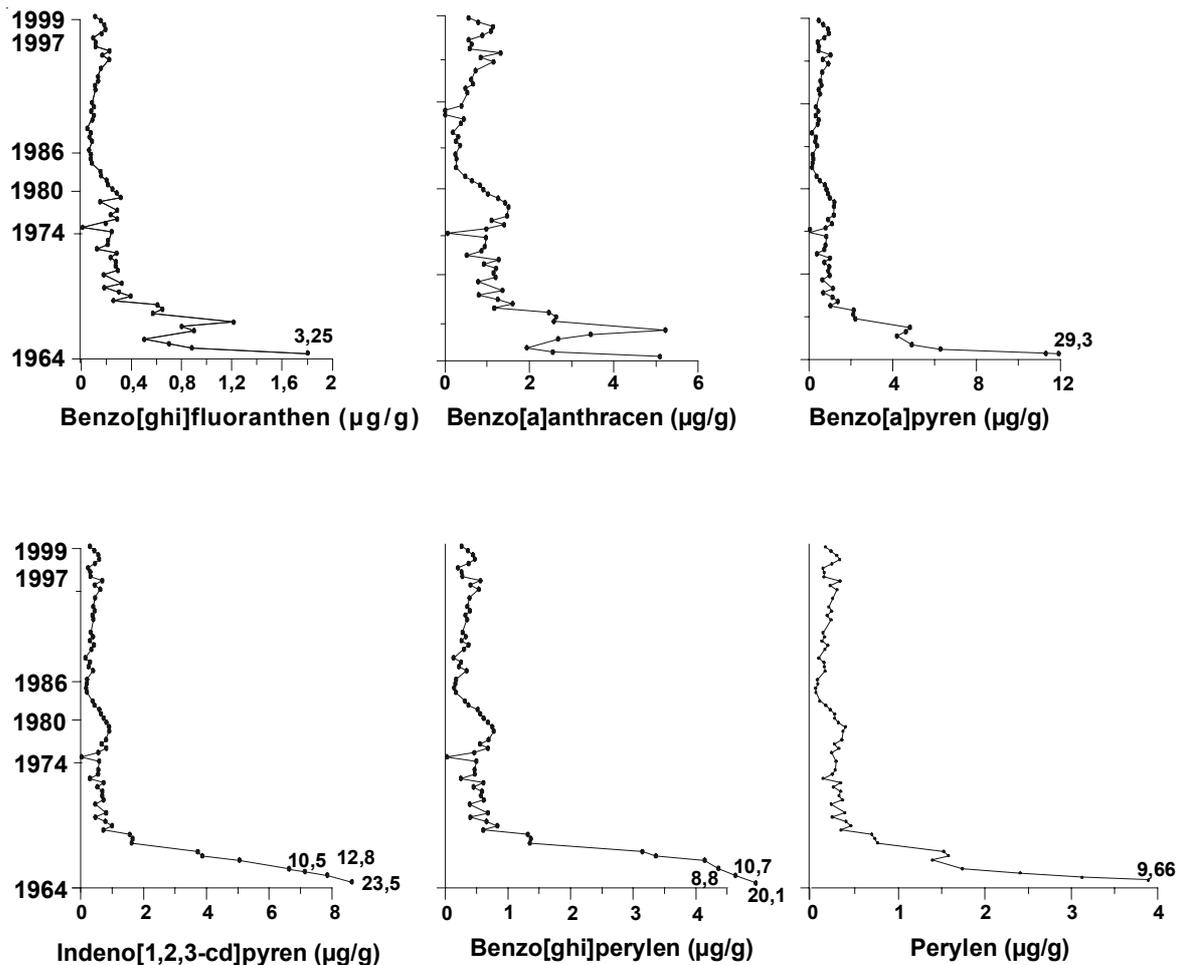


Abb. 24: Gegenüberstellung der PAKs aus Verbrennungsrückständen. Dazu zählen: Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[e]pyren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen. Sie erreichen ihr Maximum bereits vor 1970.

Auch Perylen zeigt bei U03 im Vergleich mit den anthropogen eingetragenen PAKs die gleichen Trends. Somit ist in diesem Fall auszuschließen, dass Perylen ausschließlich durch natürliche Quellen eingetragen wird.

wird die Konzentration in diesem Bereich um ca. das 10-fache gegenüber der übrigen Durchschnittskonzentration im Kern überstiegen. Im Kern U05 ist ein eher gleichmäßiger

Eintrag aller PAK-Einzelkomponenten zu verzeichnen mit einem leichten Anstieg Anfang der 1960er Jahre.

Die Methyl-Phenanthrene (MPh) (Abb. 23) verhalten sich im Kern U03 vergleichbar wie die 2- und 3-Ring PAKs. Insgesamt sind bei diesen Verbindungen (1-MPh, 2-MPh, 3-MPh, 9-MPh, 4-MPh/1-MAn und 2-MAn) drei Maxima erkennbar, die bei 56 cm, 43 cm und 2 cm Teufe liegen. Zeitlich aufgelöst entspricht dies ca. 1970, 1978 und 1998.

Im Einzugsgebiet ergibt die Analytik der aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Anreicherung der Schadstoffe von den Quellen der Flüsse bis zur Mündung in jeweils unterschiedlichen Korngrößenbereichen. Einzige Ausnahme stellt eine quellnahe Probe der Urft dar, in der die Höchstkonzentration an PAKs gemessen wurde. Die Gehalte niedrigmolekularer Verbindungen, z.B. Naphthalin, liegen in den Flusssedimenten unterhalb der Nachweisgrenze.

5.1.6 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Der Gesamtgehalt an PCBs ist bei Kern U03 gering, bei U05 nicht nachweisbar (Abb. 25). Die PCB-Konzentrationen reichen von unterhalb der Nachweisgrenze bis 154 ng/g Sediment. Zur Auswertung der Einzelsubstanzen wird die Verbindung „aroclor 1242“ als externer Standard herangezogen. Insgesamt werden die mono-, di-, tri-, tetra- und penta-Chlorobiphenyle aus den Ionenspuren m/z 188, 222, 256, 292 und 326 identifiziert und quantifiziert (Abb. 26). Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Quantifizierung durch Peak-Überlagerung sind die tetrachlorierten Verbindungen nicht aufgeführt. Bei den hexachlorierten Verbindungen und höher liegen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze. Dies ist auch häufig bei den Monochlorobiphenylen der Fall. Auch bei den PCBs geht der Gesamtgehalt Anfang der 1980er Jahre (bei einer Teufe von 38 cm) deutlich zurück (Abb. 25). Allerdings ist im Bereich der obersten 5 cm bei dieser Schadstoffgruppe ein erneuter Anstieg vor allem bei den 3- und 5-fach chlorierten Verbindungen zu verzeichnen. Bei der Zusammensetzung der PCBs bilden die 3-fach-chlorierten, gefolgt von den 5-fach-chlorierten Verbindungen die Hauptanteile. Die 2-fach-chlorierten Verbindungen treten in der unteren Kernhälfte in etwas höheren Konzentrationen auf, die monochlorierten Biphenyle sind nur in Einzelproben in geringer Konzentration nachweisbar. Auffällig ist auch hier, wie bereits bei anderen Verbindungen festgestellt, der diffuse Eintrag in der unteren Kernhälfte. In diesem Bereich sind Werte zwischen nicht nachweisbar und 154

ng/g Sediment zu verzeichnen, wobei die Konzentrationen in den jüngeren Ablagerungen nur noch zwischen 1 ng/g und 16 ng/g Sediment liegen. Ebenso ist annähernd ein stetiger Anstieg der Schadstoffbelastung bis 1980 (40 cm Teufe) zu erkennen, der dann innerhalb weniger Jahre auf ein wesentlich geringeres Niveau abfällt.

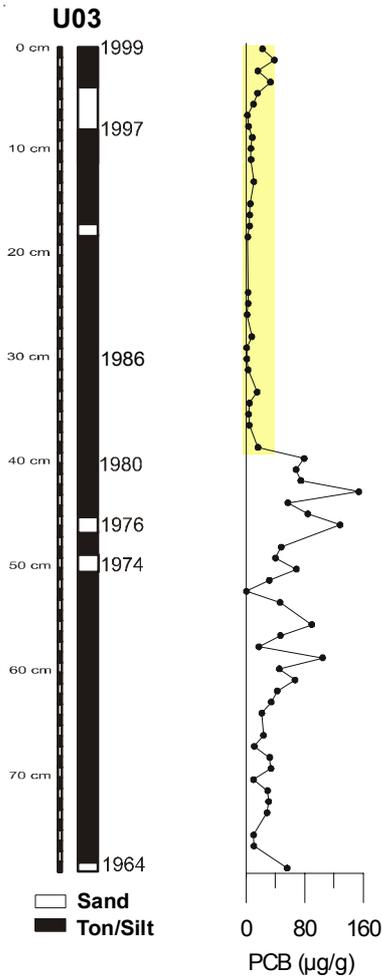


Abb. 25: Teufenplot der PCB-Gehalte des Kerns U03. Deutlich zu erkennen ist der Rückgang der Konzentrationen ca. 1980/81. Die höchsten Gehalte treten zwischen 1970 und 1980 auf. Der erneute Anstieg der PCB-Konzentration in den oberen 5 cm Teufe ist eventuell auf Umlagerungsprozesse in der Sandlage zurückzuführen.

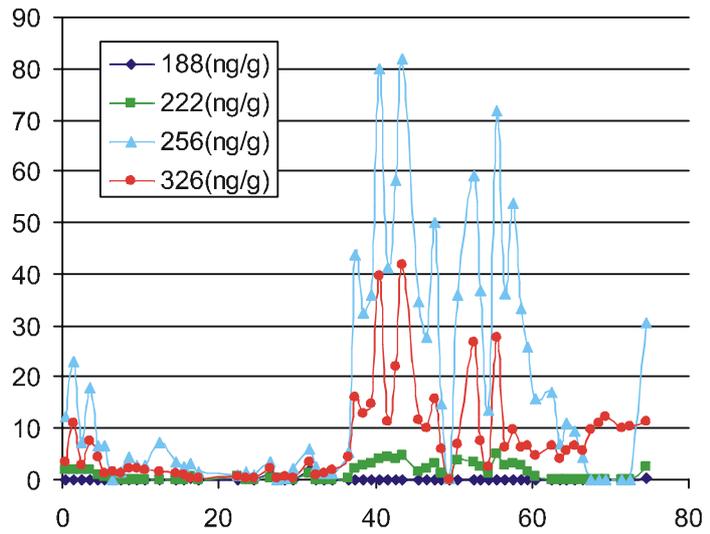


Abb. 26: Verteilung der mono-, di-, tri- und pentachlorierten Biphenyle. Die tetrachlorierten Verbindungen sind aufgrund der Coelution mit den PAKs und der daraus resultierenden Fehler in der Konzentrationsbestimmung nicht aufgeführt.

5.1.7 Alkohole

Alkohole spielen in der Umweltanalytik ebenfalls eine bedeutende Rolle (PETERS, K.E. et al., 1993; DUNLOP, N.F. et al, 1997). Sowohl der Gesamtgehalt, als auch spezielle Gruppen, wie Sterole und Nonylphenole eignen sich zur Erstellung eines Schadstoffprofils.

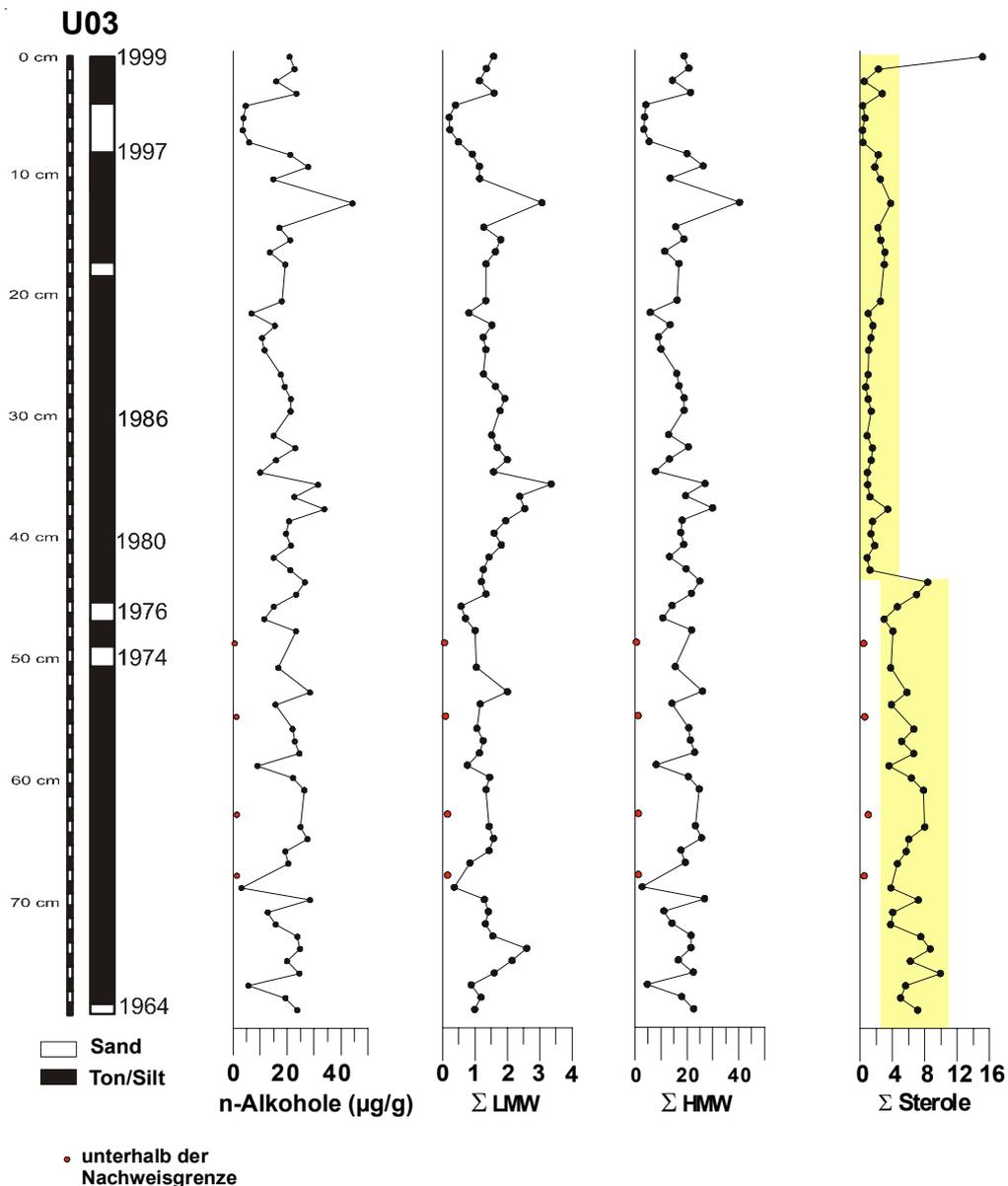


Abb. 27: Gegenüberstellung des Gesamt-Alkoholgehalts zu den LMW, HMW und der Summe der Sterole bei Kern U03. Der Sterol-Eintrag nimmt Ende der 1970er Jahre im Zuge des Kläranlagenausbaus deutlich ab, wohin gegen der Gesamt-Alkoholgehalt sowie die Gehalte der LMW und HMW-Verbindungen keinen nennenswerten Rückgang zeigen. Vielmehr bleibt der Eintrag über den Beprobungszeitraum relativ konstant.

Ausgewertet wurden die n-Alkohole des Kerns U03 mit Kettenlängen von n-C₁₆ bis n-C₃₁, sowie das Chlorophyll-Abbauprodukt Phytol. Wie schon bei den aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen verhält sich auch bei den Alkoholen der Gesamtgehalt über das Teufenprofil ähnlich und ist in drei Intervalle einteilbar. Im ersten Kernabschnitt zwischen 0 cm und 19 cm Teufe treten die deutlichsten Schwankungen im Gesamtalkoholgehalt mit Tiefstwerten von 3,6 µg/g und Höchstwerten von 44,1 µg/g Sediment auf (Abb. 27). Im zweiten Intervall zwischen 20 cm und 46 cm Teufe liegen die Werte bei 18,7 µg/g und zeigen weniger gravierende Schwankungen auf. Im letzten Kerndrittel zwischen 47 cm und 79 cm Teufe steigen die Werte erneut auf 17,5 µg/g Sediment und der Eintrag pro Probenintervall variiert wieder deutlich. Durchschnittlich liegen die Gehalte über den Gesamtablagerungszeitraum bei 17,9 µg/g Sediment.

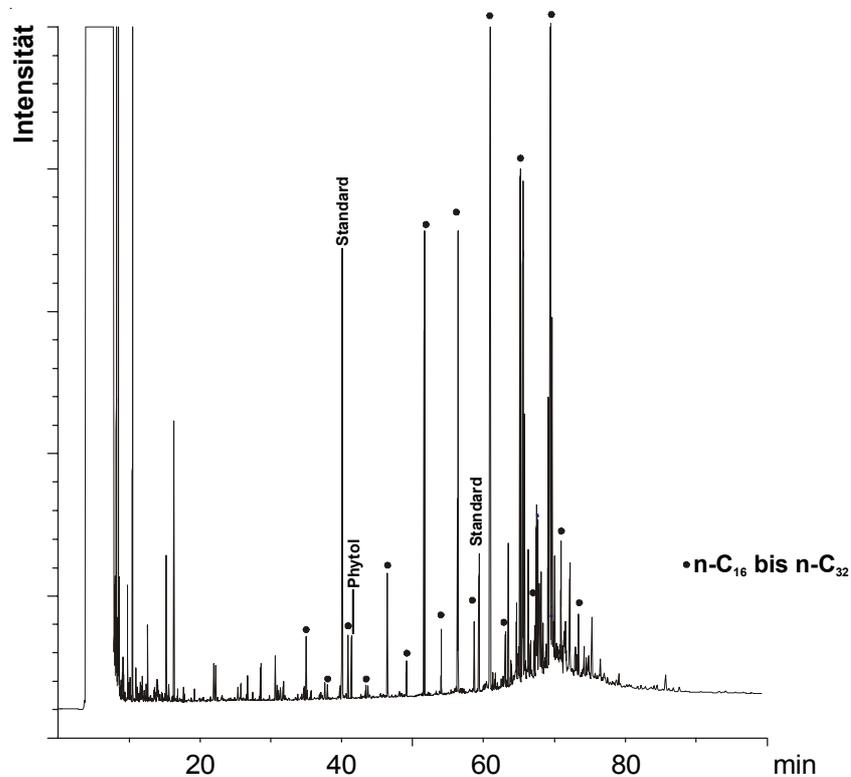


Abb. 28: GC/FID-TIC der Alkoholfraktion von Probe 990895 des Kerns U03 zwischen 0,5 und 1,5 cm Teufe. Die n-Alkohole sind durch Punkte markiert.

Die Verteilung der n-Alkohole mit Bevorzugung der geradzahigen Verbindungen ist überwiegend unimodal (Abb. 28) und weicht daher von Ergebnissen vergleichbarer Studien ab (FERNANDES, M.B. et al., 1999; EGANHOUSE, R.P. 1983), in denen bimodale Verteilungsmuster vorherrschen. Die Höchstkonzentrationen erreichen die langkettigen high molecular weight (HMW)- Alkohole, vornehmlich n-C₂₆. In Abb. 27 sind die

Verteilungen der Low molekular weight (LMW)- und High molekular weight (HMW)-Alkohole sowie der Gesamtgehalt der Sterole zum Vergleich gegen die Teufe geplottet.

5.1.7.1 Sterole

Zusätzlich zu den n-Alkoholen wurden die Sterole (Abb. 29) gesondert betrachtet, da z. B. Coprosterole in der Umweltanalytik als Indikator für schlecht- oder ungeklärte Abwässer gelten (SHERBLOM, P.M. et al., 1997).

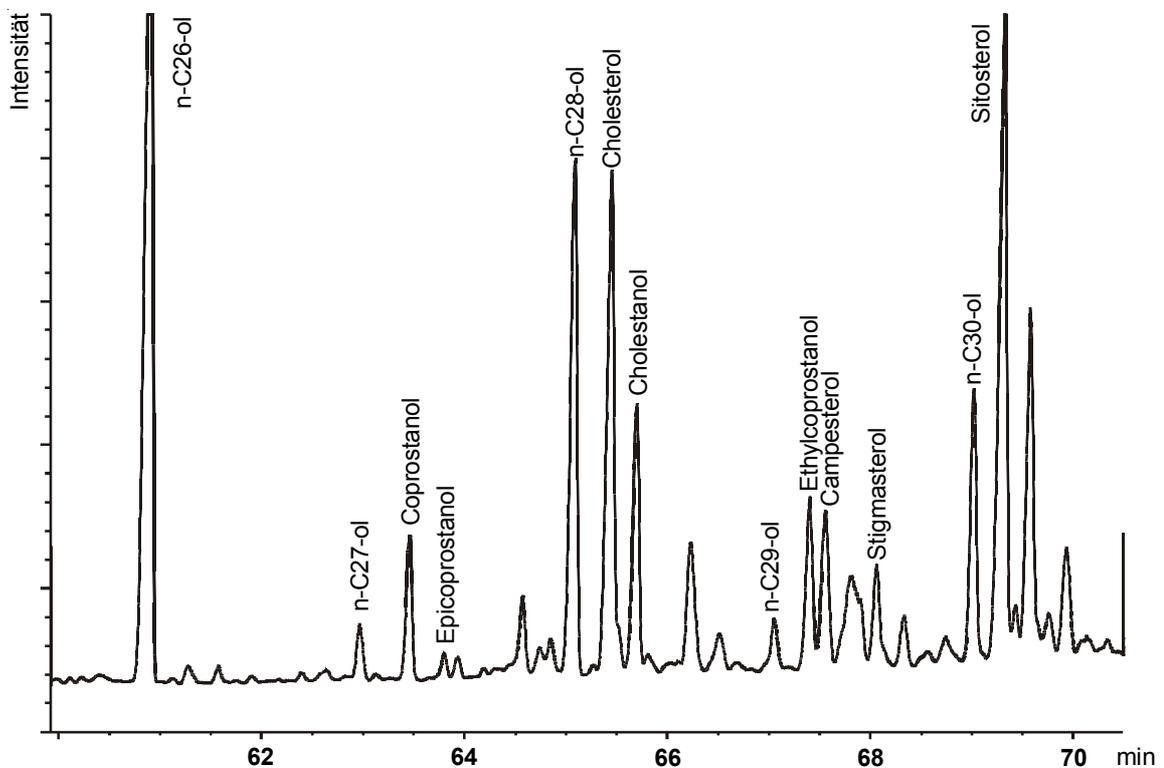
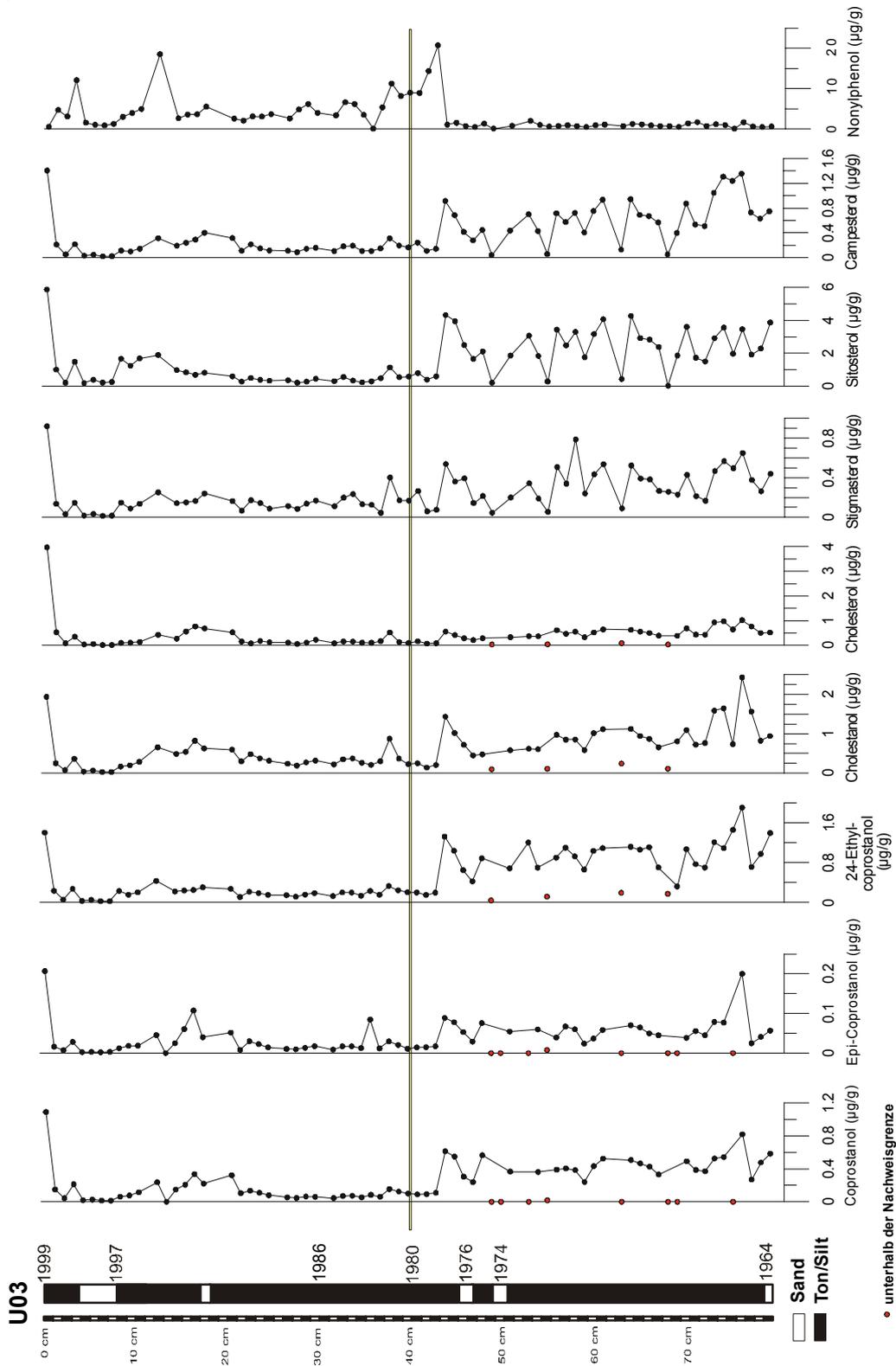


Abb. 29: Chromatogramm der Alkohol-Sterolfraction der Probe 990895 des Kerns U03 zwischen 0 und 1 cm Teufe.

Bei allen Sterolen zeichnen sich im Kernprofil (Abb. 27) die gleichen Intervalle ab wie beim Gesamtalkoholgehalt, allerdings sind die Unterschiede in der jeweiligen Eintragsmenge wesentlich signifikanter. Eine Ausnahme bilden die Konzentrationen im obersten Zentimeter. Hier erreichen alle Sterole die z. T. mit Abstand höchsten Gehalte, Cholesterol seine zweithöchste Konzentration. Die Gesamtsterolgehalte variieren zwischen 0,3 $\mu\text{g/g}$ und 15,2 $\mu\text{g/g}$ Sediment, die Durchschnittskonzentration liegt bei 3,5 $\mu\text{g/g}$. Deutlich wird bei diesen Substanzen ebenfalls, dass das mittlere Kernintervall durch einen ausge-

sprochen homogenen Eintrag aller Sterole charakterisiert ist. Das untere Intervall zeigt den gleichen diffusen Eintrag wie beim Gesamtgehalt, ganz besonders deutlich bei Sitosterol. Im oberen Bereich kommt es ebenfalls zu vergleichbaren Schwankungen, allerdings etwas abgeschwächt. Die Konzentrationen schwanken bei Coprostanol zwischen 0,01 µg/g und 1,12 µg/g, bei Cholestanol zwischen 0,03 µg/g und 2,43 µg/g, bei Cholesterol zwischen 0,02 µg/g und 3,97 µg/g, bei Sitosterol zwischen 0,03 µg/g und 5,87 µg/g, bei Stigmasterol zwischen 0,02 µg/g und 0,92 µg/g und bei Campesterol zwischen 0,03 µg/g und 1,41 µg/g Sediment (Abb. 30).

Für das Einzugsgebiet der Talsperre wurde in der Arbeit JURASCHEK, N. (2002) auf eine Analytik der n-Alkohole verzichtet. Die hier vorgenommene Auswertung der Fäkalsterole Coprostanol und Epicoprostanol sowie die Sterole Cholesterol und Cholestanol der Oberflächenproben der Talsperrenzuflüsse sind aber vor allem im Hinblick auf die Identifikation der Schadstoffquellen (Kläranlagen oder Landwirtschaft) von Bedeutung und daher im folgenden aufgeführt. Die Coprostanolgehalte variieren zwischen 2,3 µg/g und 49,6 µg/g in der FS-Fraktion und zwischen 2,9 µg/g und 39,9 µg/g in der T/S-Fraktion. Die höchsten Konzentrationen werden in der T/S-Fraktion in Probe O5 (34,8 µg/g) und O8 (36,2 µg/g) sowie bei U8 (39,9 µg/g) erreicht. An diesen Probenahmestellen sind auch die Werte in der Feinsandfraktion deutlich erhöht. O5 weist 22,3 µg/g, O8 49,6 µg/g und U8 36,8 µg/g Coprostanol auf. Zudem liegen die Gehalte in den Proben B5 (33,2 µg/g), U5 (38,4 µg/g) und U7 (35,7 µg/g) auffällig hoch. Dies bedeutet wiederum Konzentrationsunterschiede innerhalb der beiden Korngrößenfraktionen. In den Abbildungen 31a-c sind die Ergebnisse nach Korngrößen dargestellt. Epicoprostanol erreicht Konzentrationen in der FS-Fraktion zwischen 0,1 µg/g und 4,1 µg/g und in der T/S-Fraktion zwischen 0,2 µg/g und 2,6 µg/g. Bei Cholesterol liegt die höchste Konzentration im FS bei 37,7 µg/g in Probe OT und die niedrigste bei 0,2 µg/g bei O4. In der T/S-Fraktion liegt der Höchstwert bei 52,4 µg/g bei U4 und 0,3 µg/g bei B1. Cholestanol variiert im FS zwischen 14,8 µg/g (OT) und 0,3 µg/g (O7) und in der T/S-Fraktion zwischen 0,2 µg/g (U4) und 18,0 µg/g (U1). Die Durchschnittsgehalte von Coprostanol liegen bei 16,1 µg/g in der FS- und bei 16,8 µg/g in der T/S-Fraktion. Epicoprostanol weist im FS (1,1 µg/g) und im T/S (1,2 µg/g) annähernd gleiche Durchschnittswerte auf. Bei Cholesterol liegt die Differenz zwischen 10,0 µg/g (FS) und 12,1 µg/g (T/S) und bei Cholestanol zwischen 4,9 µg/g (FS) und 5,6 µg/g (T/S).



A b . 3 0 : Teufenplots der Sterole und Nonylphenol (NP) am Beispiel U03. Zur Orientierung ist das Jahr 1980 gekennzeichnet. Markant ist der Anstieg der Sterol-Gehalte an der Kernoberfläche. Der Detergentien-Indikator NP nimmt erst Ende der 1970er Jahre bedeutend zu. Im Gegensatz zu den anorganischen Schadstoffen und den PAKs zeigen die Alkohole keine Konzentrationsänderung in den Sandlagen. Ethylcoprostanol ist charakteristisch für den Fäkalintrag herbivorer Lebewesen und dient somit im Vergleich zu Coprostanol der Differenzierung von kommunalen und landwirtschaftlichen Quellen der Fäkalsterole. Die erhöhten Gehalte in der obersten Probe sind auf fehlende Diagenese Prozesse zurückzuführen.

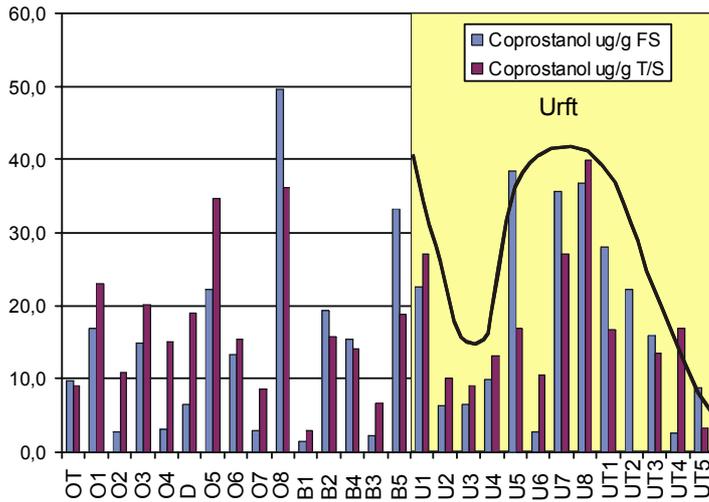


Abb. 31a: Coprostanolverteilung im Einzugsgebiet der Urftalsperre. Man erkennt die steigenden Konzentrationen im Flussverlauf zwischen Olefalsperre und Urftalsperre, eine relative Bevorzugung der Feinsandfraktion in der Olef und sehr hohe Konzentrationen im Bleibach. Bemerkenswert ist der rasche Rückgang der Sterolgehalte innerhalb der Urftalsperre.

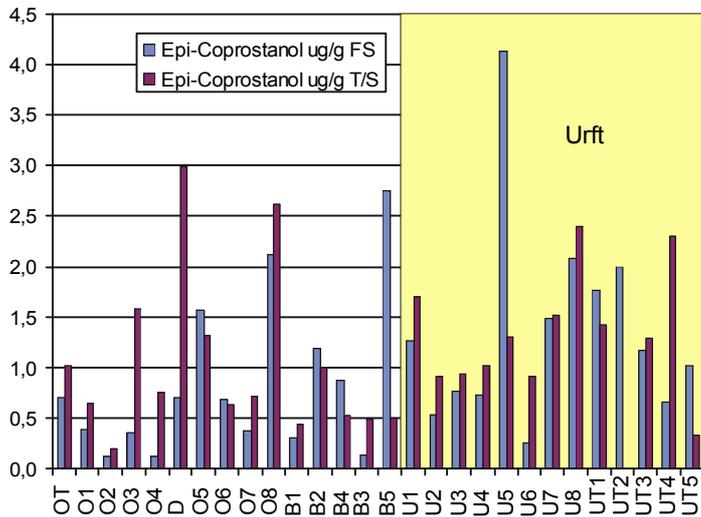


Abb. 31b: Epi-Coprostanolgehalte des Einzugsgebiets. Hier sind ähnliche Verteilungsmuster erkennbar. Die Gehalte sind auch hier in Olef und Bleibach auffällig hoch.

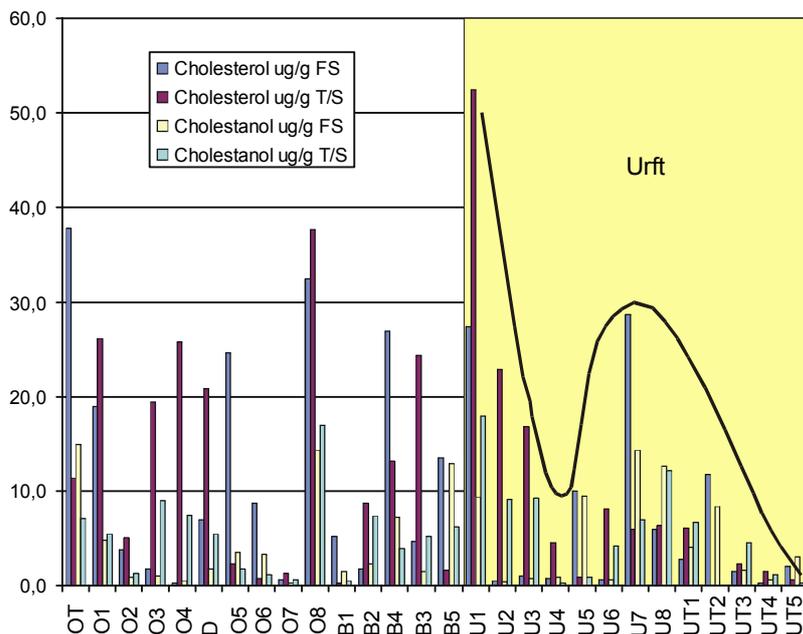


Abb. 31c: Die Cholesterol- und Cholestanolgehalte zeigen auch im Verlauf der Olef leicht fallende Tendenz, steigen im Bleibach wieder deutlich an und nehmen auch hier im Flussverlauf wieder ab. Die Höchstkonzentrationen werden im Quellgebiet der Urft erreicht, anschließend ist wieder eine gleichmäßige Abnahme bereits im Flussverlauf beginnend, zu erkennen.

5.1.7.2 Nonylphenol

Bei der Gruppe der Nonylphenole (NP) handelt es sich um Abbauprodukte von nicht-ionischen Tensiden.

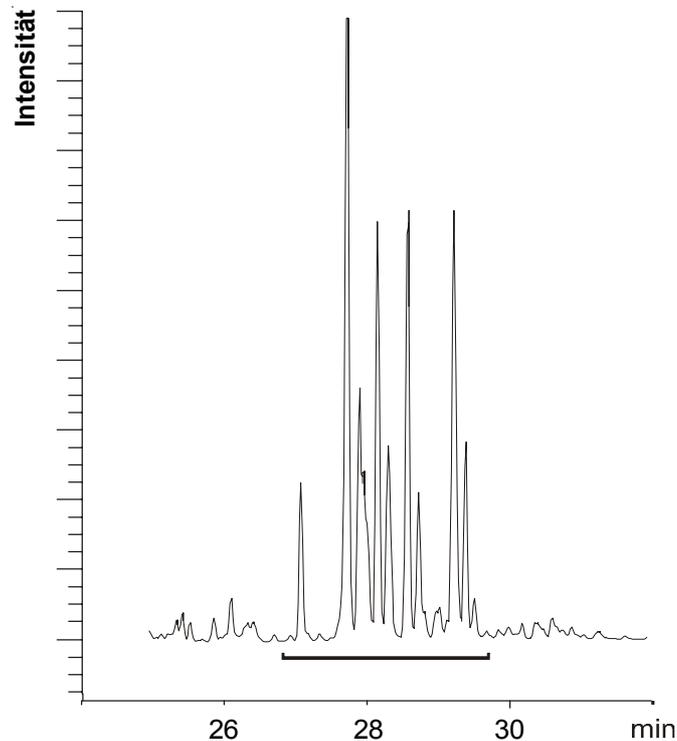


Abb. 32: Gaschromatogramm des Nonylphenol-Standards. Die markierten Isomere sind als Summe integriert und quantifiziert worden.

Die Substanzen sind im Vergleich mit der GC/FID-Analyse eines technischen NP-Standards aus der Alkoholfraktion identifiziert worden (Abb. 32). Die markierten Isomere wurden als Gesamtsumme integriert und quantifiziert. Die Durchschnittsgehalte bei U03 liegen bei 3,2 µg/g Sediment, wobei über das Kernprofil verteilt wiederum eine Dreiteilung erkennbar ist (Abb. 30). Auffällig beim NP-Eintrag ist, dass der untere Kernabschnitt durch sehr niedrige und sehr gleichmäßige Konzentrationen charakterisiert ist. Die Durchschnittswerte liegen im Kernintervall zwischen 43 cm und 79 cm Teufe bei 0,2 µg/g Sediment. Im mittleren Intervall liegt der Eintrag durchschnittlich bei 6,1 µg/g und im oberen Bereich bei 4,1 µg/g Sediment.

5.1.8 Anorganische Geochemie

Die Problematik des Sedimentationsraumes begründet den Verzicht auf die anorganische Analyse des Kerns U05.

Die Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden bei U03 (RFA und sequenzielle Extraktion/ICP OES) zur Bestimmung der Metallkonzentrationen sowie deren Bindungsformen werden in diesem Kapitel zusammen betrachtet. Die Messergebnisse der RFA sind in Tab. 7 dargestellt. Alle Nebenelemente sind in ppm angegeben, die Hauptelemente Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, K und P werden als Oxide gemessen [%] und in Elementgehalte umgerechnet. Anschließend werden alle Werte auf Aluminium normiert. Somit ist eine

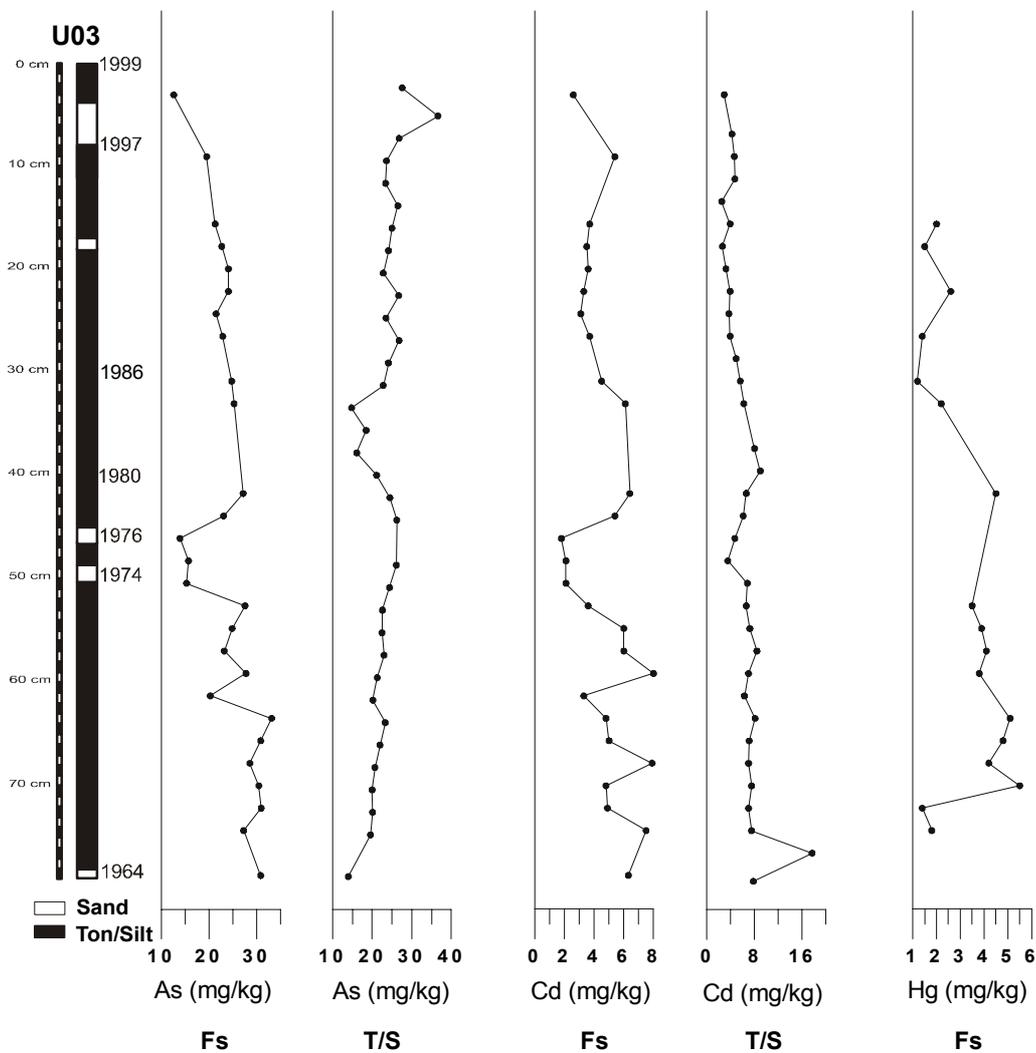


Abb. 33: Ergebnisse der ICP/OES Analytik an ausgewählten Elementen. Gegenübergestellt sind jeweils die Gehalte der Feinsand- (FS) und der Ton/Silt-Fraktion (T/S). Der Quecksilbergehalt in der Ton/Silt-Fraktion liegt unterhalb der Nachweisgrenze und ist daher nicht aufgeführt. Die zeitliche Auflösung ist aufgrund der geringeren Probdichte nicht optimal. Dennoch lässt sich der deutlich erhöhte Cadmium-Gehalt am Kernende mit den erhöhten PAK-Einträgen korrelieren.

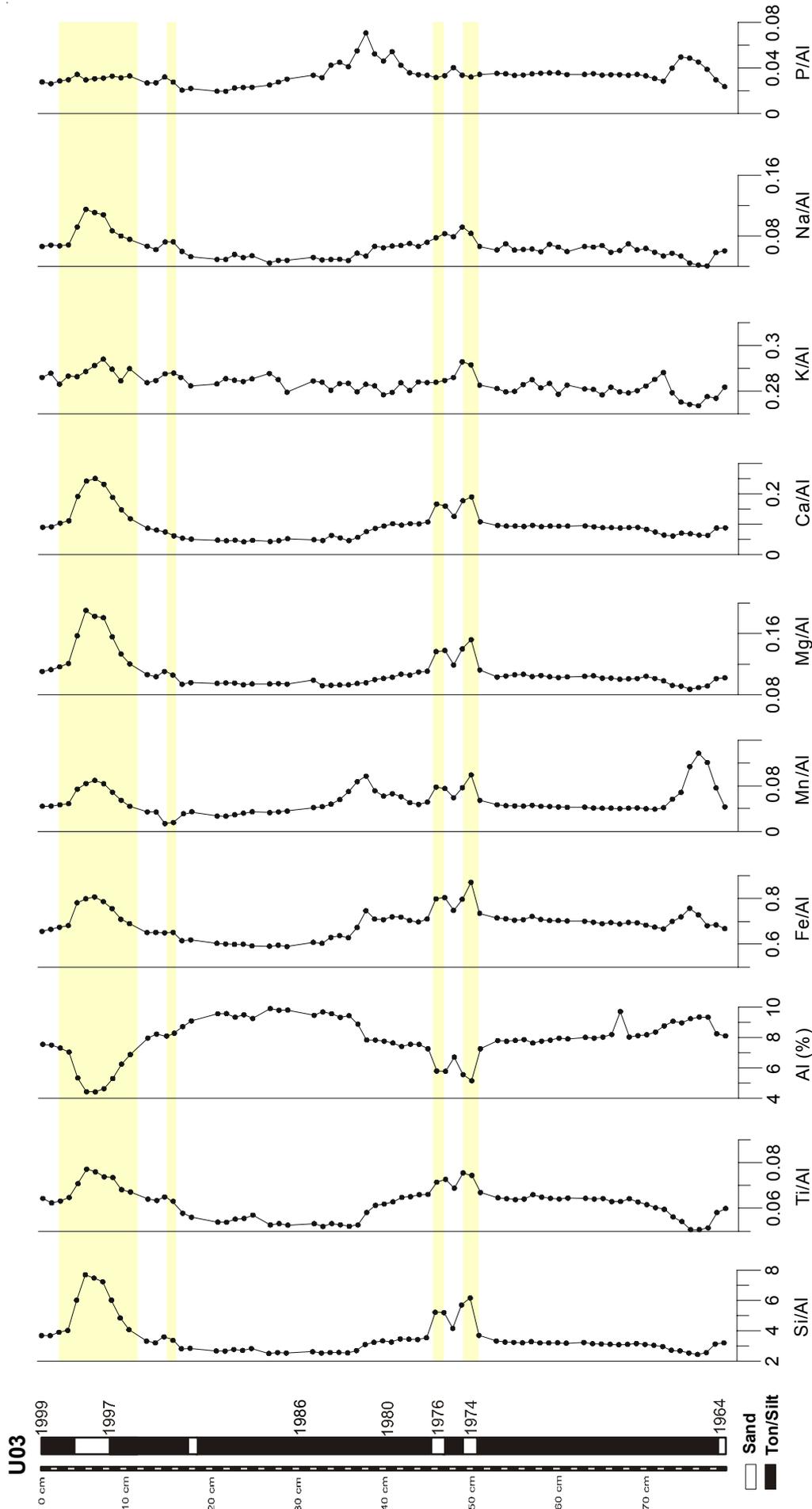


Abb. 34: Gegenüberstellung ausgewählter Alkali- und Erdalkali-sowie Nebengruppenelemente bei Kern U03. Mit Ausnahme von Aluminium zeigen alle Elemente einen Anstieg in den Sandlagen bei 1974, 1976 und in den obersten 10 cm Teufe. Bei ca. 1995 steigen Si, Ti, K und Na deutlich an, wobei die Al- und Mn-Gehalte sinken. Mn und Fe zeigen deutliche Parallelen im Teufenplot, wie z. B. den erhöhten Eintrag in den untersten 7 cm und bei ca. 1983. P wird im Hinblick auf die Eutrophierung des Gewässers gesondert betrachtet.

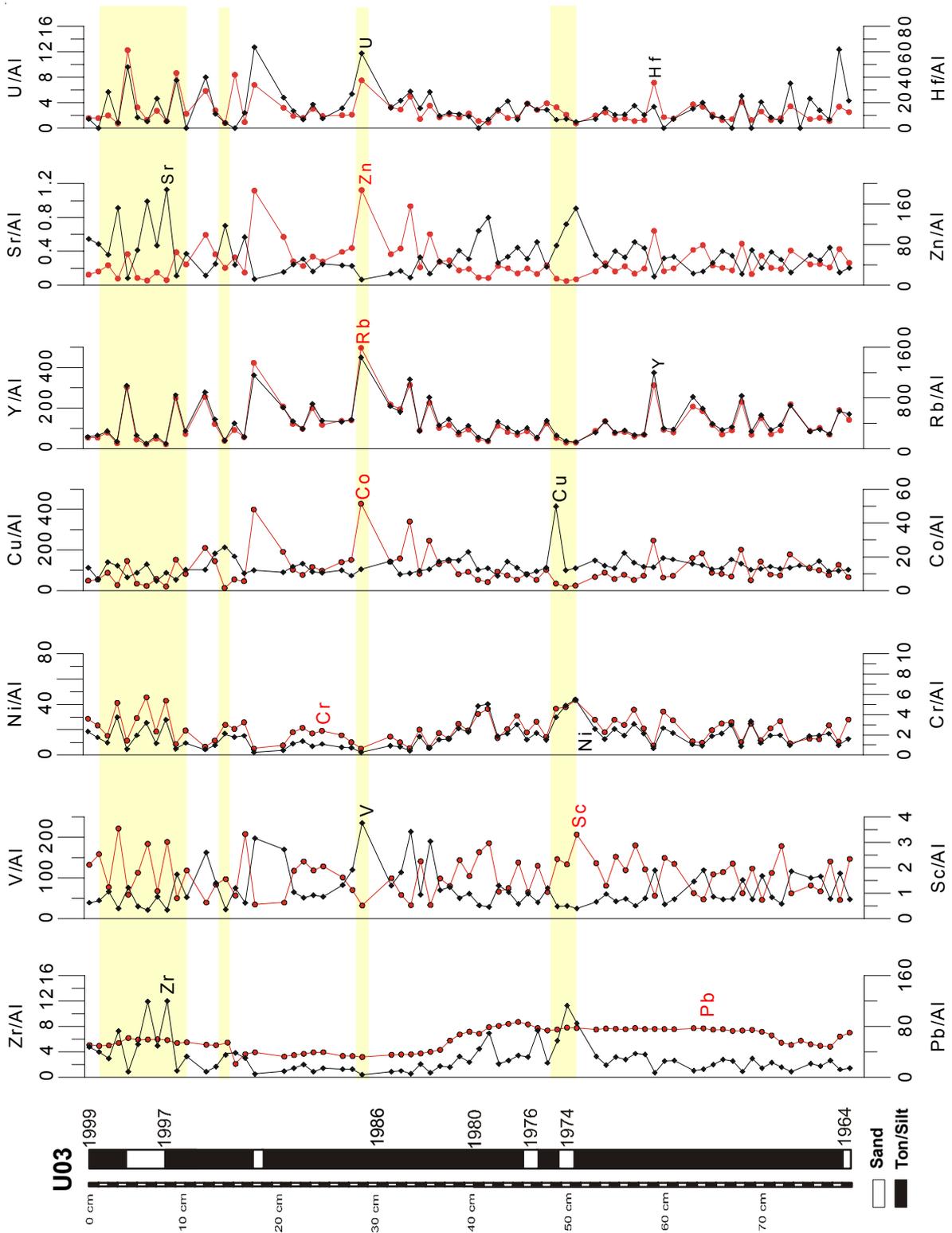


Abb. 35: Ergebnisse der Schwermetallanalyse des Kerns U03. Die Elemente sind auf Aluminium normiert. Verglichen mit den organischen Schadstoffen ist bei den Schwermetallen kein Anstieg bis 1980 zu erkennen und auch kein deutlicher Rückgang in den letzten 10 Jahren. Der Eintrag erfolgt stetig und die Konzentrationsschwankungen sind relativ gering. Um 1974 zeigen Zr, Sc, Ni und Cu ein Maximum. Ein Anstieg von V, Co, Rb, Y, Zn und U liegt bei 1986 vor. Innerhalb der letzten zehn Jahre zeigt der Schwermetallgehalt bei fast allen Substanzen an.

Normalisierung auf den Tonanteil gegeben. Die Ergebnisse der ICP/OES-Analyse sind in Abb. 33 dargestellt. Berücksichtigt werden nur die Elemente As, Hg und Cd. Da die gewonnenen Daten nach sequentieller Extraktion und ICP/OES nicht mit RFA-Daten korrelierbar sind und die Beprobungsintervalle nicht übereinstimmen, wird auf eine Normierung der Werte verzichtet. Die Messwerte werden in mg/kg angegeben und mit dem Teufenprofil des Kerns U03 verglichen.

Beim Kern U03 sind generell zwei verschiedene Verteilungsmuster der Elemente über das Profil zu erkennen. Nd, U, Ce, Sc, V, Co, Ga, Rb zeigen einen diffusen Eintrag ins Sediment über den gesamten Zeitraum. Bei diesen Elementen ist keine nennenswert erkennbare Zu- oder Abnahme der Konzentrationen über das Profil zu verzeichnen. Einen eindeutig mit dem TOC-Gehalt vergleichbaren Trend hingegen und somit einen deutlichen Rückgang des Eintrags seit 1980 zeigen Fe/Al, Mn/Al, Mg/Al, Ca/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cr/Al, Hf/Al, Zr/Al und Pb/Al. Ba/Al und Nb/Al folgen diesem Trend ebenfalls, allerdings sind die Signale bei 1974 und 1976 sowie 1997 nicht so signifikant (Abb. 34 und 35). Generell ist aber auch hier der rückläufige Eintrag dieser Elemente von 1980 bis heute erkennbar. As und Cd zeigen einen ähnlichen Trend (Abb. 33). Zwischen 1964 und 1982 liegen die Werte durchschnittlich höher, fallen aber in den Sandlagen bei 1974 und 1976 deutlich ab. Nach den Wasserniedrigständen steigen die Werte wiederum auf das Niveau von vorher an und fallen anschließend bis 1999 kontinuierlich. Sn zeigt ein anderes Verteilungsmuster (Tab. 7). Die Kurve zeigt eine deutliche Zweiteilung. Im Intervall von 1964 bis 1980 variieren die Gehalte zwischen 11 mg/kg und 15,3 mg/kg. Danach ist ein unmittelbarer Umbruch und eine Abnahme der Werte auf zwischen 6,5 mg/kg und 10,1 mg/kg erkennbar. Allerdings steigen ab Mitte der 1990er Jahre die Werte wieder langsam an. Si/Al zeigt in den Sandlagen während der Wasserspiegelsenkungen einen deutlichen Anstieg, sonst bleibt der Gehalt über das Profil generell konstant. Al_2O_3 verhält sich genau gegenläufig zum TOC-Gehalt. Der Kurvenverlauf zeigt in den Sandlagen eine markante Abnahme der Konzentration. Ebenso steigt der Gehalt an Al_2O_3 seit 1980 zunächst um ca. 2% an, bevor er bei 1997 wieder deutlich sinkt. Einen durchweg konstanten Eintrag ohne nennenswerte Trends über die komplette Kernlänge verzeichnet K_2O . Unabhängig von Korngröße und TOC-Gehalt verhält sich der P_2O_5 -Gehalt. Ausgeprägte Maxima zeigen sich Ende der 1960er Jahre und Anfang der 1980er Jahre, aber es ist ansonsten keine deutliche Änderung in der Konzentration zu verzeichnen.

In den Oberflächenproben des Einzugsgebietes sind die Elemente Si, Fe und Mg in der Feinsandfraktion angereichert, wobei Ti, K, Na, Zr und Hf höhere Gehalte in der Ton/Silt

Fraktion aufweisen. Die übrigen Elemente lassen keine explizite Zuordnung zu. Im Verlauf der Urft ist zu erkennen, dass Ni, Co und Cu an die Feinfraktion gebunden ist, in der Talsperre hingegen an die Grobfraktion (JURASCHEK, N., 2002). Besonders zu erwähnen sind die erhöhten Werte der Elemente Pb, Ba, Rb, Cu, Zn, Fe, P, Ca, Nb und La im Bleibach und im Quellbereich der Urft.

5.2 Bodensee

Der Bodensee wurde für dieses Projekt zum Vergleich der gewonnenen Daten aus den Talsperrensedimenten herangezogen, da er seit mehreren Jahrzehnten von vielen Arbeitsgruppen intensiv studiert wurde. Für die uns zur Verfügung stehenden Sedimente wurden bei einer gemeinsamen Probenahme mit dem Institut für Seenforschung in Langenargen (ISF) im Dezember 1999 aus der Seemitte des Bodensees (253 m Wassertiefe) insgesamt fünf Kerne entnommen. Die ungestörten Sedimentationsverhältnisse im Bodensee erlauben eine Zusammenfügung jeweils gleicher Kernintervalle, da die Kerne unmittelbar nebeneinander entnommen wurden. Es werden Mischproben in einem Abstand von 0,5 cm erstellt, um die für die folgenden Untersuchungen notwendige Probenmenge zu erhalten. Die hier aufgeführten Daten des Kerns wurden in weiterer Zusammenarbeit sowohl am ISF, als auch am Geologischen Institut der Universität Köln gemessen.

5.2.1 Sedimentologie und Datierung der Kerne

Zunächst auffallend im Vergleich zu den Talsperrensedimenten ist der deutliche Unterschied des Ablagerungsmilieus des Bodensees. Die ruhigen und gleichmäßigen Sedimentationsbedingungen aufgrund der Größe und Tiefe des Sees ermöglichen das Zählen von Warven und vor allem eine genaue Datierung anhand von ^{137}Cs . Durch die

erkennbaren Jahreslagen lässt sich daraus die Sedimentationsrate ableiten. Diese ist im Vergleich zur Urftalsperre wesentlich geringer, ca. 0,4 cm/a. Der Kurvenverlauf und die Schärfe der beiden ^{137}Cs -Peaks bei 1986 und Anfang der 1960er Jahre sind, verglichen mit den Talsperrendaten, ideal. Der 1986er Peak weist Konzentrationen auf, die im

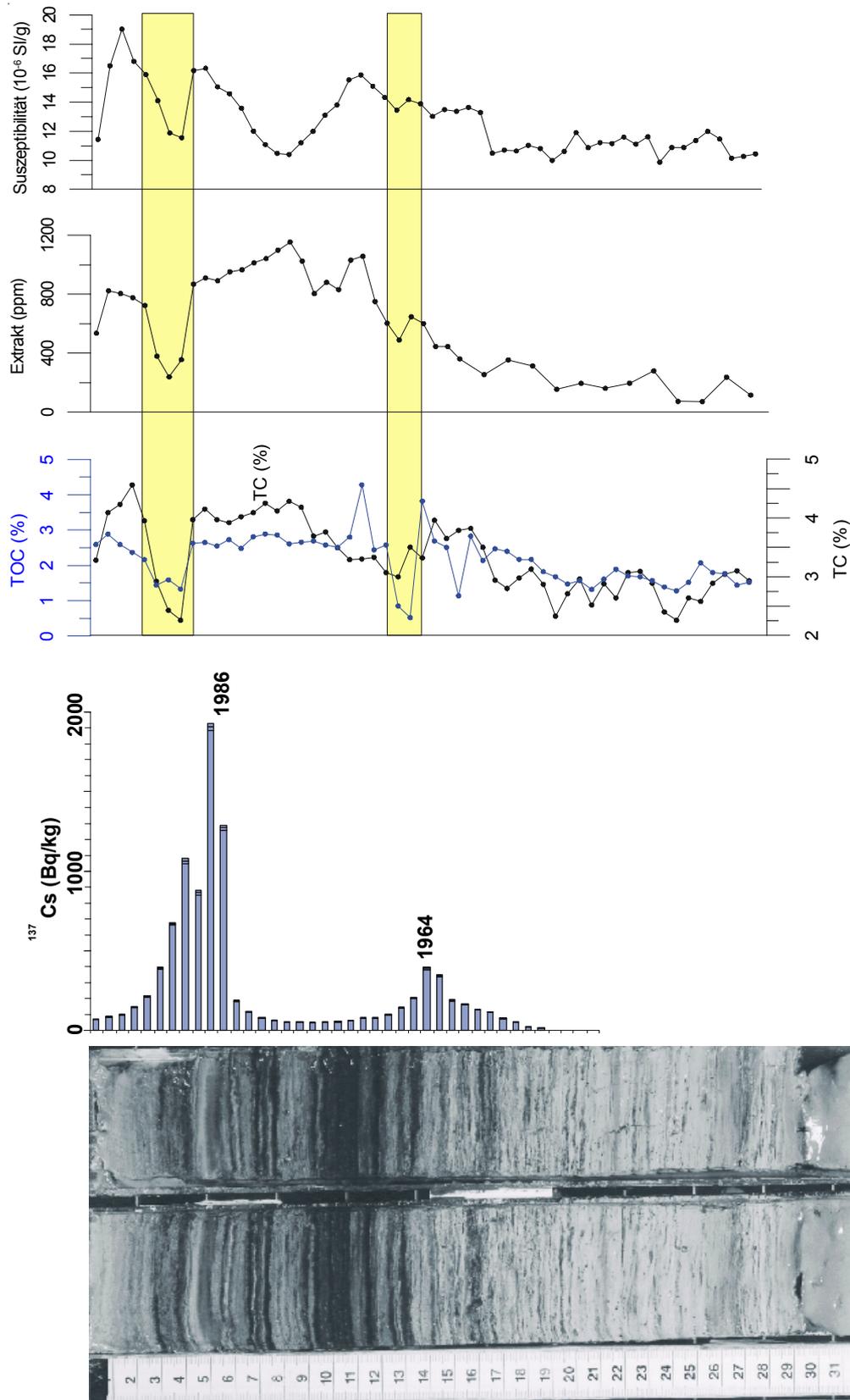


Abb. 36: Warven eines rezenten Sedimentkernes aus dem Bodensee. Sie zeigen ideale Sedimentationsbedingungen bei niedriger jährlicher Akkumulationsrate. Die Cs-Datierung kann mit Hilfe der Warvenzählung sinnvoll ergänzt werden. Auffällig ist die im Gegensatz zu den Urffikernen bestehende Korrelation zwischen Suszeptibilität und TOC- bzw. TC-Gehalten.

Vergleich zu Nordrhein-Westfalen um das zehnfache höher liegen. Abb. 36 zeigt einen Kern aus dem Bodensee mit der korrespondierenden ^{137}Cs -Kurve und den daraus resultierenden Altersangaben. Man erkennt deutlich den Unterschied zu den Talsperrensedimenten. Die Akkumulationsraten sind wesentlich geringer (sie werden in dieser Arbeit aber nicht berechnet) und die Korngrößenverteilung unterliegt keinen nennenswerten Schwankungen.

5.2.2 Elementaranalytik und magnetische Suszeptibilität

An den Sedimenten des Bodensees wurden TC-, TOC- und TS-Gehalte am ISF in Langenargen bestimmt. Die TC- und TOC-Konzentrationen zeigen eine gute Korrelation über das Kernprofil. Man kann vier Intervalle unterscheiden, in denen jeweils verschiedene Konzentrationsniveaus erkennbar sind. In zwei Kernabschnitten bleiben die Gehalte überwiegend konstant, in den anderen beiden treten große Schwankungen auf (Abb. 36). Der untere Kernbereich zwischen 16,75 cm und 27,75 cm ist charakterisiert durch TC-Werte zwischen 3,5 % und 5,6 %, bei einem Mittelwert von 4,6 %. Beim TOC-Gehalt liegen die Höchstwerte bei 2,5 % und die niedrigsten Werte bei 1,3 %. Durchschnittlich liegt der Gehalt an organischem Kohlenstoff bei 1,8 %. Der Eintrag hier erfolgte gleichmäßig. Anschließend folgt bei beiden Kurven ein Intervall bis zu einer Teufe von 10,75 cm mit deutlichen Schwankungen in der Kohlenstoffkonzentration. Die TC-Gehalte liegen zwischen 3,9 % und 7,6% und die TOC-Gehalte zwischen 0,5 % und 4,3%. Die Mittelwerte steigen bei der TC-Konzentration auf 5,4 % und bei der TOC-Konzentration auf 2,2 %. Darauf folgt bis 4,75 cm Teufe wiederum ein Intervall mit geringen Schwankungen und gleichzeitig treten die insgesamt höchsten Mittelwerte der TC- (6,2 %) und TOC-Gehalte (2,5 %) auf. Die Schwankungen liegen beim TC zwischen 6,0 % und 7,1 % und beim TOC zwischen 2,5 % und 2,9 %. Der oberste Kernabschnitt zeigt erneut deutliche Unterschiede in der Kohlenstoffkonzentration. Die TC-Werte variieren zwischen 3,6 % und 7,0 %, die TOC-Werte zwischen 1,3 % und 2,9 %. Die mittleren Konzentrationen sinken auf 5,6 % TC und 2,1 % TOC. Der Schwefelgehalt verhält sich über das Kernprofil ähnlich wie die TC- und TOC-Gehalte, allerdings sind die oben beschriebenen Intervalle hier nicht als solche ausgeprägt. Im unteren Bereich kann man eine Korrelation erkennen, hier ist der Eintrag an TS relativ homogen. Der Mittelwert liegt bei 0,29 % und die Werte schwanken zwischen 0,18 % und 0,46 %. Bis zum obersten Intervall treten bei den TS-Konzentrationen große Schwankungen auf, die Höchstwerte liegen bei 0,86 % und die

niedrigsten Werte bei 0,34 %. Im Mittel steigen die Werte auf 0,55 %. Im oberen Bereich fallen die TS-Gehalte kontinuierlich von 0,41 % auf 0 % ab, vergleichbar mit den TC- und TOC-Konzentrationen.

Die magnetische Suszeptibilität lässt ebenfalls eine Unterteilung des Kerns in vier Teile zu (Abb. 36). Der untere Kernabschnitt zwischen 16,75 cm und 27,75 cm, zeigt eine gleichmäßige Verteilung der magnetisierbaren Minerale. Der niedrigste Messwert $9,87 \cdot 10^{-6}$ SI/g und der höchste Werte $11,98 \cdot 10^{-6}$ SI/g lassen keine große Varianz erkennen. Die Durchschnittswerte liegen bei $10,91 \cdot 10^{-6}$ SI/g. Bis zur Teufe von 10,75 cm erfolgt auch bei der magnetischen Suszeptibilität ein Anstieg, zunächst sprunghaft und dann kontinuierlich auf einen Mittelwert von $14,1 \cdot 10^{-6}$ SI/g. Niedrigst- und Höchstwert liegen bei $13,01 \cdot 10^{-6}$ SI/g bzw. $15,87 \cdot 10^{-6}$ SI/g Sediment. Das nächste Intervall endet auch hier bei einer Teufe von 4,75 cm. Allerdings steigen bei der Suszeptibilität in diesem Bereich die Messwerte nicht weiter an, sondern sinken parabelförmig von $15,53 \cdot 10^{-6}$ SI/g auf $10,40 \cdot 10^{-6}$ SI/g und steigen ebenso wieder an auf $16,32 \cdot 10^{-6}$ SI/g Sediment. Der durchschnittliche Wert liegt in diesem Intervall nur bei $13,0 \cdot 10^{-6}$ SI/g. Im obersten Bereich sind bei der Suszeptibilität die deutlichsten Schwankungen zu erkennen. Innerhalb von nur zehn Probenintervallen, bzw. von 4,5 cm Kerntiefe sinken die Werte auf $11,55 \cdot 10^{-6}$ SI/g, steigen danach auf $19,02 \cdot 10^{-6}$ SI/g, den höchsten Wert im Kernprofil und fallen bis zur Oberfläche wieder auf $11,44 \cdot 10^{-6}$ SI/g Sediment. Der Durchschnittsgehalt von $10^{-6} 14,81$ SI/g ist ebenfalls der höchste der vier Intervalle.

5.2.3 Extraktion

Der Extraktgehalt liegt im Bodensee im Vergleich zu den Proben der Urftalsperre wesentlich niedriger bei Durchschnittswerten von 602 ppm, einem Niedrigstwert von 71 ppm und einem Höchstwert von 1154 ppm. Die Ergebnisse der Extraktion (Abb. 36) zeigen im Kurvenverlauf die gleichen Trends wie die Kohlenstoffgehalte. Auch hier sind vier Intervalle zu unterscheiden und die Variationen in den Extraktkonzentrationen verhalten sich generell wie TOC und TC, mit einer Ausnahme im zweiten Abschnitt. Der Extraktgehalte verhält sich im Kernbereich zwischen 16,25 cm und 27,25 cm Teufe wie die Kohlenstoffkonzentrationen. Infolge analytischer Kapazitätsbegrenzung ist in diesem Bereich nur jede zweite Probe extrahiert worden. Es erfolgte hier ein relativ gleichmäßiger Eintrag von organischem Material, allerdings ist die Quantität bezogen auf den gesamten

Kern deutlich geringer. Der durchschnittliche Extraktgehalt liegt bei nur 200 ppm, der niedrigste Wert des Kerns mit 71 ppm Extraktausbeute liegt ebenfalls in diesem untersten Bereich. Der Höchstwert liegt bei 354 ppm und ist damit immer noch deutlich unter dem Gesamtgehalt des Kerns von 602 ppm. Im folgenden Kernabschnitt steigen die Extraktgehalte allerdings deutlich an. Die Obergrenze dieses Intervalls wird erst bei einer Teufe von 8,25 cm festgesetzt. Dies steht im Gegensatz zu den Einteilungen, die aus den Kohlenstoffgehalten resultieren. Die Durchschnittswerte steigen hier auf 712 ppm und variieren zwischen 361 ppm und 1057 ppm. Der Kurvenverlauf weist bei 12,75 cm und 10,25 cm Teufe jeweils einen Einbruch auf, ähnlich wie bei den Kohlenstoffgehalten. Der folgende Abschnitt zeichnet sich durch die insgesamt höchsten Extraktgehalte aus (1154 ppm), er weist die höchsten Durchschnittswerte auf (988 ppm) und die geringsten Schwankungen (Niedrigstwert 891 ppm). Innerhalb dieses Intervalls fallen die Extraktgehalte kontinuierlich ab. Im oberen Bereich des Kerns treten wiederum mit TC und TOC vergleichbare Schwankungen auf. Die Kurve fällt steil auf 238 ppm ab, steigt dann wieder an auf 824 ppm und sinkt bis zum oberen Kernende erneut auf 534 ppm ab. Auch der Durchschnittsgehalt sinkt auf 579 ppm Extraktgehalt.

6. Diskussion

Schadstoffe in Gewässersedimenten gewinnen besonders dann an Bedeutung, wenn aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit die Adsorption an Feststoffe zu einer Archivierung führt. Hierzu zählen vor allem Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle (FÖRSTNER, U. et al, 1999), die bevorzugt an Feststoffe gebunden sind. Eingetragen werden die Schadstoffe überwiegend über Luft, Oberflächenabspülung von Straßen und landwirtschaftlich genutzten Flächen sowie aus Punktquellen. Im Einzugsgebiet der Urfttalsperre sind als Verursacher von erhöhten Schwermetallgehalten vor allem Lagerstätten zu erwähnen. Nährstoffe werden aus diffusen Quellen, z. B. Acker- und Weideflächen und aus Punktquellen, z. B. kommunale und industrielle Kläranlagen eingetragen. Die Diskussion der erzeugten Daten stellt die zeitliche Zuordnung der Kontaminationsmaxima, die Schadstoffquellen, sowie das Abbauverhalten einzelner Parameter dar.

6.1 Sedimentologie von Talsperrensedimenten und ihre Datierungsmöglichkeiten

Datierungsmethoden an rezenten Seesedimenten mittels Messung von Isotopensignalen bieten bei gleichmäßigem Sedimentationsgeschehen eine optimale Grundlage für die Erstellung eines chronologischen Profils (OLDFIELD, F. et al., 1984; PHILP, R.P., 2002). Problematisch ist dieses Verfahren allerdings bei Kernen mit gestörter Sedimentationsgeschichte, bei Resedimentationsereignissen oder bei stark bioturbierten Proben. Die Peaks werden dadurch verzerrt, im schlimmsten Fall sind die Kerne ausschließlich mit dieser Methode unzureichend oder gar nicht datierbar.

Die Ergebnisse der ^{137}Cs -Messungen lassen sich nur bei U03 auswerten. Hier ist am Ende des Kerns ein Anstieg zu erkennen, der auf die Atomwaffentests zu Beginn der 1960er Jahre hindeutet. Ebenfalls deutlich zu sehen ist der Peak des Reaktorunglücks von Tschernobyl 1986 bei 30 cm Teufe (Abb. 9). Der Vergleich mit redox-sensitiven Elementen, wie z. B. Mn, P oder Pb lässt nicht auf Remobilisierungsprozesse des ^{137}Cs schließen, da in dem Kernintervall, wo der Tschernobyl-Peak auftritt, kein weiteres Element einen vergleichbar markanten Anstieg aufweist (Abb. 34). Der Fehler bei der Auswertung der ^{210}Pb - Messungen ist aufgrund der Sedimentationseigenschaften in der Urfttalsperre für eine Modellrechnung zu hoch. Deshalb wird in dieser Arbeit auf eine Verwendung der

Daten und die Berechnung der Sedimentationsraten nach OLDFIELD, F. et al., 1984) verzichtet.

Wie empfindlich die Datierungsergebnisse auf veränderte Voraussetzungen reagieren, zeigt Abb. 9. Im Bereich der Niedrigwasserstände 1997, 1976 und 1974 sind die Isotopensignale von ^{210}Pb deutlich niedriger als zu Zeiten ungestörter Sedimentation (WECKWERTH, G., 2002).

Die Isotopendatierung an U03 und U05 zeigen die Probleme, die durch verschiedenste äußere Einflüsse auf einen Sedimentationsraum auftreten. Dies können Hochflutereignisse mit begleitender Erosion sein, aber auch Niedrigwasserstände, welche sowohl eine Verdichtung des Materials bei völliger Austrocknung des Seebodens als auch eine Umlagerung oder Zerstörung des ursprünglichen Sedimentgefüges an der Oberfläche durch stärkere Strömungsverhältnisse mit sich ziehen. Die Morphologie des Urftales ist durch Steilhänge geprägt, die zudem Turbidite begünstigen.

Die unterschiedlichen Sedimentationsbedingungen von U03 und U05 innerhalb des Talsperrenverlaufs werden in den jeweiligen Profilen deutlich (Abb. 5). Die Bohrung von U05 liegt im flacheren Oberlauf der Talsperre und war zwischen 1963 und 1999 bei Niedrigwasserständen über 14 jeweils unterschiedlich lange Zeiträume ohne Wasserüberdeckung (Abb. 6). Diese gestörten Ablagerungsverhältnisse haben zur Folge, dass die Isotopensignale nicht interpretiert werden können (Abb. 9). Zum Zeitpunkt der Probennahme betrug die Wassertiefe hier 8,30 m, wohingegen U03 aus einer Tiefe von 24,80 m entnommen wurde. Dieser Talsperrenabschnitt ist von den Pegelschwankungen nicht so stark beeinflusst. Im Dünnschliffprofil von U03 sind nur die Absenkungen des Wasserspiegels 1964, 1974, 1976 und 1997 an Sandlagen zu erkennen und dienen somit als Zeitmarken. Im Kernintervall zwischen 50 cm und 66 cm kann man eine ungestörte und sehr gleichmäßige Sedimentation erkennen. In dieser Zeit ist der Wasserspiegel der Talsperre relativ konstant. Ein weiteres Kriterium sind die Akkumulationsraten. Sie sind hier in g/m^2 angegeben und gegen die Zeitskala aufgetragen, da eine jährliche Berechnung problematisch ist. Die sehr geringen Schwankungen in diesem Intervall erlauben aber eine Datierung durch Interpolation.

Im Profil sind nicht nur die extremen Niedrigwasserstände erkennbar, auch geringere Änderungen des Ablagerungsraumes lassen sich im Dünnschliffprofil mit Hilfe der Sedimentakkumulation zeitlich zuordnen (Abb. 6).

Beim Kern U05 wird im Vergleich zu U03 mit Hilfe erkennbarer Parallelen die Möglichkeit einer sedimentologisch fundierten zeitlichen Zuordnung geprüft. In Abb. 6 sind beide Kerne gegeneinander dargestellt. Das kürzere Profil U05 ist für die Korrelation auf die Länge von U03 gedehnt worden. Aufgetragen sind die Zeitmarken, die bei U03 identifizierbar sind sowie die Pegelstände. Im Vergleich zu U03, dessen Entnahmestelle seit 1964 aufgrund der Wasserspiegel-absenkungen vier mal trocken gefallen war, lag der Bereich des Kerns U05 insgesamt 14 mal trocken. Der niedrige Pegelstand von 1964, der über einen Zeitraum von insgesamt fünf Monaten bei 275 müNN (Stauziel 322 m ü NN) lag, verursachte die Ablagerung einer mächtigen Sandlage. Diese ist in allen fünf Kernprofilen jeweils am Ende sichtbar. Vermutlich ist diese unkonsolidierte Groblage die Ursache, weshalb es nicht gelungen ist, längere Kerne zu erbohren. Es liegt nahe, dass das Sediment an diesem Horizont aufgrund der zu geringen Partikelhaftung und des relativ großen Durchmessers des Bohrgeräts bei allen Kernen abgerissen ist.

Bei beiden Kernen sind die Akkumulationsraten bei der direkten Gegenüberstellung aufschlussreich. Bei dieser Methode muss vorausgesetzt werden, dass auch der Kern U05 am unteren Ende an der Sandlage des Niedrigwasserstandes von 1964 abgetrennt wurde, also beide Kerne gleich alt sind.

Geht man also davon aus, dass auch U05 bei 1964 endet, fällt eine deutliche Korrelation der Sedimentationsgeschichte im Vergleich zu U03 auf. Die geringe Kernlänge innerhalb des gleichen Ablagerungszeitraumes wiederum ist auf die häufig unterbrochene Sedimentzufuhr im Oberlauf während der Trockenzeiten zurückzuführen.

Beide Kerne zeigen von 1964 bis 1974 deutliche Parallelen. Sie weisen in den unteren 11 cm (U03) bzw. 6 cm (U05) häufig wechselnde Akkumulationsraten und Korngrößenwechsel auf. Bei U05 ist zu erkennen, dass sich die normalen Sedimentationsbedingungen nach dem Niedrigwasserereignis von 1964 langsamer wieder einstellen, als bei U03. Die Zeitmarke von 1976 tritt hier vermutlich wegen der starken Erosionswirkung im Oberlauf nicht auf. 1988, 1993 und 1997 sind die einzigen relativ sicheren Zeitmarken bei U05, da zwischen 1988 und 1999 insgesamt zehn Niedrigwasserstände die Sedimentation beeinflussten.

6.2 Bulkparameter und organische Schadstoffe

Organisches Material (OM) tritt in der Umwelt ubiquitär in Gasen, Lösungen und als Feststoffe auf (BRASSELL, S.C. et al, 1980). In Sedimenten kann grundsätzlich zwischen allochthonem und autochthonem Material differenziert werden und vier rezenten Quellen des OM: Phytoplankton, Bakterien, höhere Pflanzen und Zooplankton (KILLOPS, S.D. et al., 1997). Die in situ Produktion der Biomasse erfolgt durch eine Vielfalt von Organismen (BRASSELL, S.C. et al, 1980). Indirekt entsteht OM durch biochemische und geochemische Zersetzungsprozesse bereits in der Wassersäule und fortlaufend im Sediment. Die oftmals sehr variablen chemischen und geologischen Eigenschaften des Sedimentationsraumes bedingen ein breites Spektrum des allochthon gebildeten OM und nehmen Einfluss auf die biochemischen Prozesse. Hierzu zählen pH-Wert, Eh-Wert, Temperaturschwankungen, Wasserhaushalt, Verwitterungsprozesse, etc. Hinzu kommt OM aus industriellen, landwirtschaftlichen und kommunalen Quellen, sowie über den Luftweg, hier vorwiegend an Aerosole adsorbiert. Die Eigenschaften des Sedimentationsraumes beeinflussen maßgeblich die Erhaltung bzw. Zersetzung des OM. Dies wird am Beispiel der Urftalsperre deutlich, da beide Kerne in einem Ökosystem charakteristisch für sehr unterschiedliche Sedimentationsbedingungen sind.

Beide Kerne der Urftalsperre zeigen eine Korrelation von Suszeptibilität und Trockensubstanz, ebenso wie der TC-, TOC- und TS-Gehalte (Abb. 7 und Abb. 8). Allerdings lassen sich diese Parameter nur bei U03 auch direkt auf historisch interpretierbare Änderungen im Sedimentationsraum zurückführen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse beider Kernen zeigen keine bemerkenswerten Unterschiede, so dass U03 charakteristisch für die ganze Talsperre angesehen werden kann. U05 wird auch zur weiteren Diskussion der Messergebnisse nicht herangezogen.

Im Teufenplot der Kohlenstoffgehalte sind die in den Sandlagen bei 1964, 1974, 1976 und 1997 niedrigeren Konzentrationen besonders auffällig. Auch der Extraktgehalt nimmt hier deutlich ab. Dies bedeutet eine höhere Anreicherung von organischem Material in der Feinfraktion. Bemerkenswerterweise entspricht dies nicht den Ergebnissen aus der Studie des Einzugsgebietes (JURASCHEK, N., 2002). In den Flusssedimenten ist zwar ebenfalls erkennbar, dass starke Schwankungen des TOC-Gehaltes innerhalb verschiedener Korngrößen auftreten, allerdings werden dort höhere Werte in der Feinsandfraktion erreicht. Vermutlich liegt diese Differenz der Untersuchungsergebnisse zum einen an der unterschiedlichen Probenaufbereitung. Während bei den Kernen nur die Fraktion

<250µm analysiert ist und mit der makro- und mikroskopischen Sedimentationsgeschichte korreliert, sind im Einzugsgebiet die FS- und Ton/Silt-Fractionen jeweils getrennt beprobt worden. Zudem spielt das unterschiedliche Transportverhalten in Fluss und Talsperre eine Rolle. Höhere Fließgeschwindigkeiten in den Gewässern des Einzugsgebietes bedingen einen verstärkten Eintrag grober organischer Partikel in der Sandfraktion sowie deren Abbau während des Transports. In der Talsperre werden aufgrund der niedrigen Strömungsenergie wenige grobe Partikel eingetragen, wobei hier bereits ein Unterschied zwischen U05 und U03 ersichtlich ist. Im Talsperrenoberlauf bei U05 ist der Anteil an Grobmaterial gegenüber U03 deutlich erhöht. Beim Extraktgehalt wird sowohl im Einzugsgebiet als auch in der Talsperre eine bevorzugte Bindung an die Ton/Silt-Fraktion deutlich. Zudem nimmt dieser von der Quelle bis zur Talsperre annähernd exponentiell zu (JURASCHEK, N., 2002).

Der Extraktgehalt zeigt im Kernprofil von U03 eine Bindung an die Ton/Silte, begründet in der hohen Adsorption an Tonmineraloberflächen (FÖRSTNER, U., 1984; CALMANO et al., 2001). Die Untersuchungen im Einzugsgebiet lassen aber an den Flusssedimenten keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Korngrößen und Extraktgehalt erkennen (JURASCHEK, N., 2002). Ausnahme ist die Probe aus der Oleftalsperre. Der Extraktgehalt ist hier direkt an die Ton/Silt Fraktion gebunden. Das Verhältnis von Extraktgehalt zu Korngröße in der Oberflächenprobe der Urfttalsperre dagegen zeigt in der Feinfraktion geringe Konzentrationen. Der anstehende Tonschiefer kann Ursache eines verstärkten Eintrags von Tonmineralen in die Talsperrensedimente sein und somit zu einem Verdünnungseffekt führen (JURASCHEK, N.2002).

Zur Charakterisierung des organischen Materials in Sedimenten wird bereits in der Vergangenheit das C/N-Verhältnis herangezogen (PRAHL, F.G. et al., 1980; MEYERS, P.A. et al., 1993; TYSON, R.V., 1995; KAUSHAL, S. et al., 1999). Als Indikator für Landpflanzen dient Zellulose mit C/N-Ratios um 20 und höher. Für Algen ist ein C/N-Verhältnis zwischen 4 und 10 typisch, Landpflanzen zeigen C/N-Ratios von >20 (MEYERS, P.A. et al., 1995; MURASE, J. et al., 2000). Die meisten Seen zeigen in ihren Sedimenten ein Mischsignal mit Verhältnissen von 13 - 14, was auf einen variablen Eintrag aus beiden Quellen hindeutet (TALBOT, M.R. ET AL., 2000). Dies ist auch bei den Kernen der Urfttalsperre der Fall. Die TC/TN-Verhältnisse schwanken zwischen 9,3 und 18,3 bei U03 und zwischen 9,8 und 15,7 bei U05. Größere Wechsel innerhalb des Teufenplots treten bei U03 auf. Hier liegt

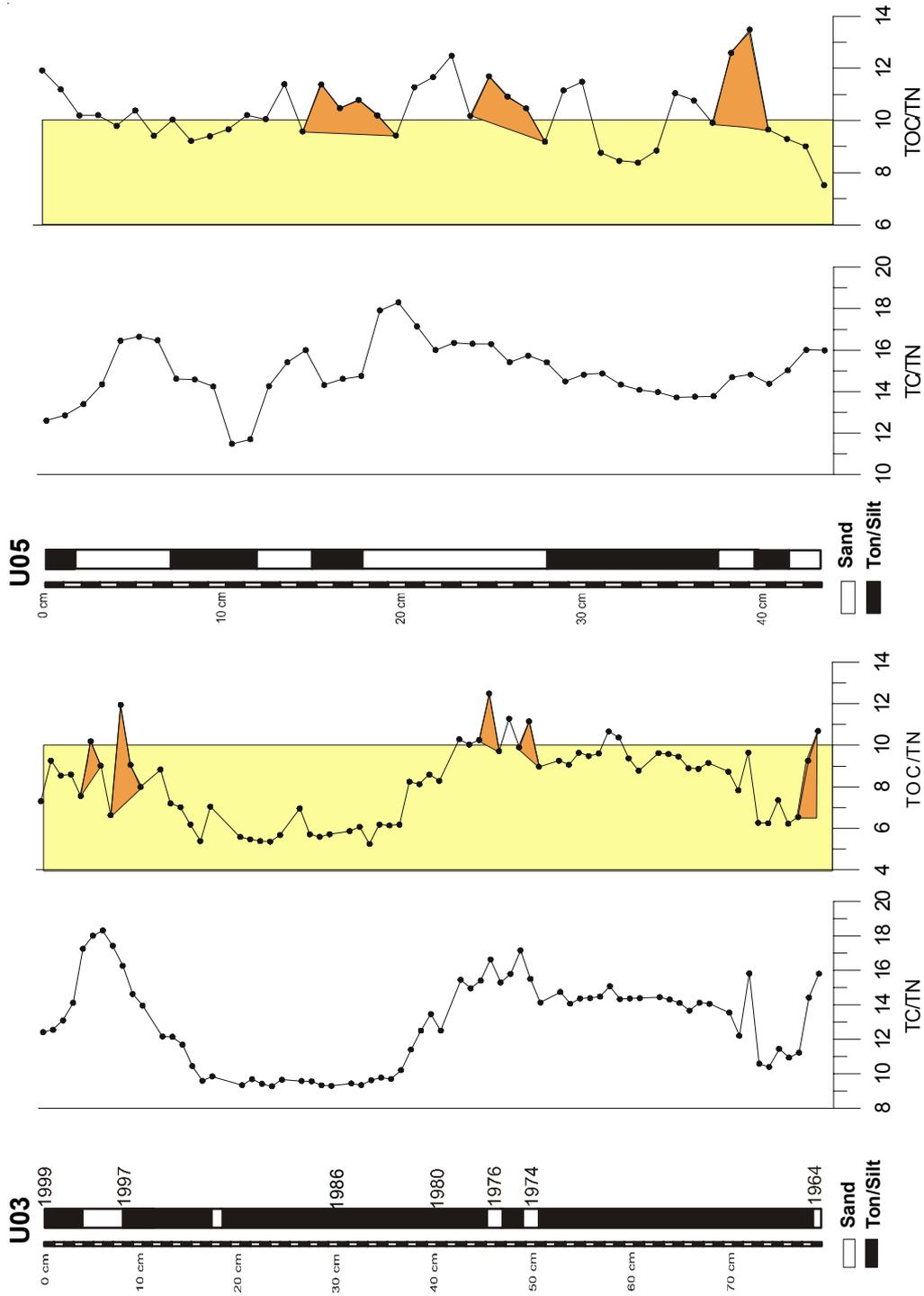


Abb. 37: Die Abbildung zeigt die Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnisse der Kerne U03 und U05 im Vergleich. Der farbige Balken zeigt das für Algen typische ratio zwischen 4 und 10 an. Bei beiden Kernen liegt überwiegend ein Mischsignal von Algen und Landpflanzen (ratio >20) vor. Durch die häufigeren Niedrigwasserstände im Bereich des Kerns U05 ist der Landpflanzeintrag höher. Die orange markierten Bereiche stellen einen fining upward Trend innerhalb der Sandlagen beider Kerne dar.

das Verhältnis im Kernintervall zwischen 1964 und ca. 1980 deutlich höher, als in den jüngeren Sedimenten. Die jüngsten Ablagerungen von 1997 bis 1999 zeigen wiederum einen Anstieg des TC/TN-Ratios. Bei U05 zeichnet sich prinzipiell der gleiche Trend ab, es treten aber geringere Schwankungen auf (Abb. 37). Ähnlich verhält sich das TOC/TC-Verhältnis. Bei U03 liegen die Werte zwischen 5,3 und 12,5, bei U05 zwischen 8,8 und 15,7.

Zur weiteren Charakterisierung der Veränderungen seit 1980 werden die Messdaten des Kerns U03 gegeneinander aufgetragen und zwei Populationen durch unterschiedliche Farbgebung diskriminiert. Proben der Jahre 1964 bis 1980 sind rot, diejenigen der Jahre

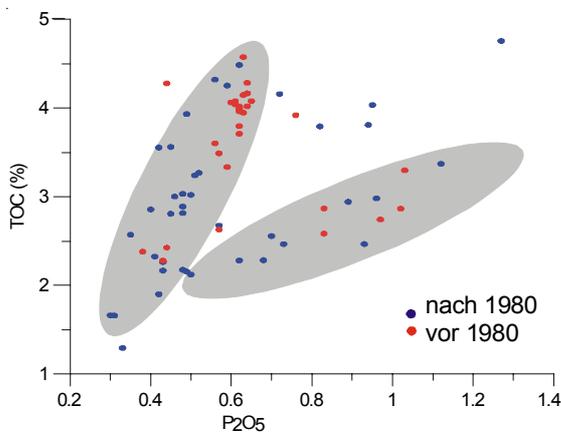


Abb. 38a: Verhältnis von TOC [%] zu P_2O_5 [%] bei U03. Die grau hinterlegten Ellipsen deuten zwei erkennbare Haupttrends an. Bedeutend ist der hohe Phosphat- und TOC-Gehalt vor 1980. Über den Gesamtzeitraum sind beachtliche Schwankungen beider Konzentrationen erkennbar. Den Zeitintervallen ist kein jeweils typisches Muster zuzuordnen.

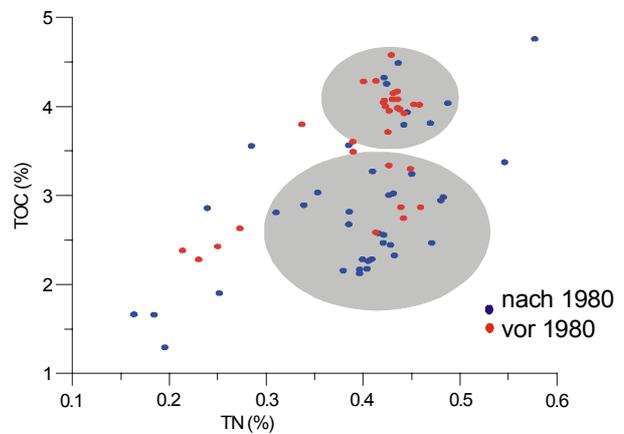


Abb. 38b: Verhältnis von TOC [%] zu TN [%] bei U03. Die grauen Felder markieren jeweils für die beiden Zeiträume charakteristische Punktwolken. Ähnlich wie bei P_2O_5 ist auch hier ein erhöhter Nährstoffeintrag vor 1980 zu erkennen. TN bleibt auch zwischen 1980 und 1999 relativ konstant bei sinkenden TOC-Gehalten.

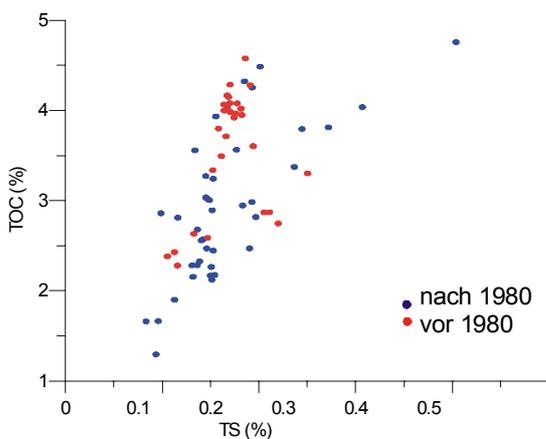


Abb. 38c: Verhältnis von TOC [%] zu TS [%] bei U03. Der TOC-Gehalt nimmt im Verhältnis zum TS-Gehalt seit 1980 deutlich ab. Der TS-Gehalt bleibt über den Gesamtzeitraum relativ konstant.

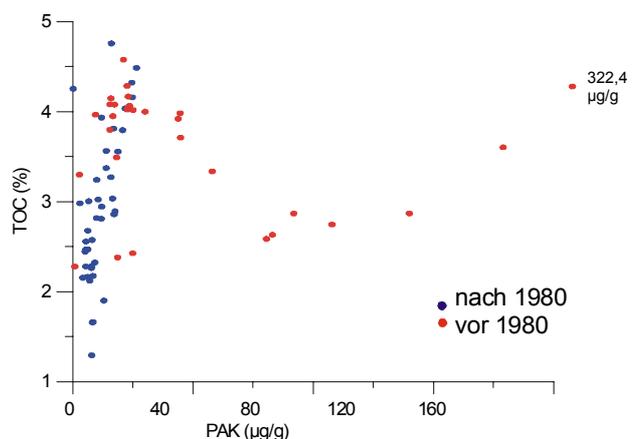


Abb. 38d: PAK-Gesamtgehalt gegen TOC-Gehalt bei U03. Hier wird eine Zweiteilung innerhalb des Kerns deutlich mit variablen PAK-Einträgen vor 1980. Die Variabilität des TOC-Gehalts nimmt erst seit 1980 markant zu, wohin gegen der PAK-Eintrag gleichbleibend gering ist.

1981 bis 1999 blau markiert (Abb. 38a bis 38d). Die Verhältnisse zwischen Stickstoff bzw. Schwefel und Kohlenstoff zeigen auch hier Veränderungen im Vergleich zwischen 1964 bis 1980 und 1980 bis 1999. Wesentliche Gewässerschutzmaßnahmen wurden durch den Ausbau der kommunalen Kläranlagen in den 1960er und 1970er Jahren und durch das Umweltprogramm der Bundesregierung 1971 angestrebt. Das Gesetz sah

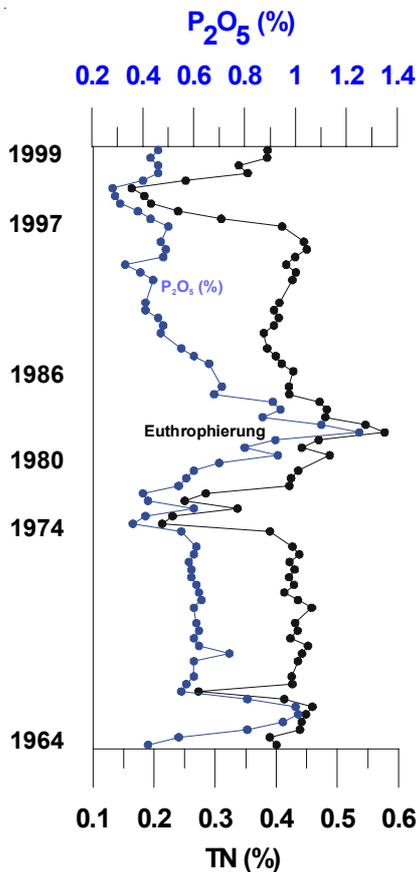


Abb. 39a: Der Teufenplot zeigt die Eutrophierung der Urftalsperre anhand der Analyseergebnisse von P₂O₅ und TN am Kern U03 gegen die Zeitskala. Deutlich erkennbar sind die beiden Höchstkonzentrationen des Phosphats gegen Ende der 1960er Jahre und bei 1980.

das Erreichen der Gewässergüteklasse II bis 1985 flächendeckend vor. Dies ist aufgrund der unterschiedlich ausgebauten Kläranlagen in Deutschland nicht erreicht worden. 1976 folgte erstmals eine Mindestanforderung an Abwassereinleiter, 1978 trat das Abwasserabgabengesetz in Kraft (FRIEDRICH, H. et al., 2000). Ende der 1980er Jahre ist im Zuge der Nordseeschutzkonferenz ein Gesetz zur Reduzierung des Nährstoffeintrags verabschiedet worden, welches bis 1995 die Stickstoff- und Phosphor-Einträge halbieren sollte. In der Urftalsperre verschlechterte sich die Wasserqualität stetig bis ca. 1980. Hier erreichte der Nährstoffeintrag sein Maximum. Vor allem der Phosphatgehalt ist innerhalb von ca. fünf Jahren rapide angestiegen (Abb. 39a). Seit 1989 bestehen Mindestanforderungen für P- und N-Einträge. Bei Phosphor ist ein Rückgang in den Sedimenten deutlich erkennbar, bei Stickstoff erfolgt zwar zunächst eine Reduktion, generell jedoch ist kein nennenswert geringerer Eintrag zu verzeichnen. Dies ist auch für andere Seen typisch. Nahezu 50% des Stickstoffeintrags erfolgt durch konstante anthropogene Kontaminationsquellen (NO_x) über den Luftweg (SCHLESINGER, W.H., 1989). 1991 erfolgte eine europäische Richtlinie zur Behandlung von kommunalem Abwasser, die aber keinen erneuten deut-

lichen Nährstoffrückgang erkennen lässt. In der überwiegend ländlich geprägten Umgebung der Talsperre ist zudem der zusätzliche Eintrag von Stickstoff aus Düngemitteln nicht zu vernachlässigen.

Ergänzend werden die Daten mit Phosphor-Messungen in der Wassersäule des Bodensees verglichen sowie mit dem TOC/TN-Ratio des Sedimentkerns (Abb. 39b). Markant ist der stetige Anstieg des Phosphors bis ca. 1980. Das Maximum der

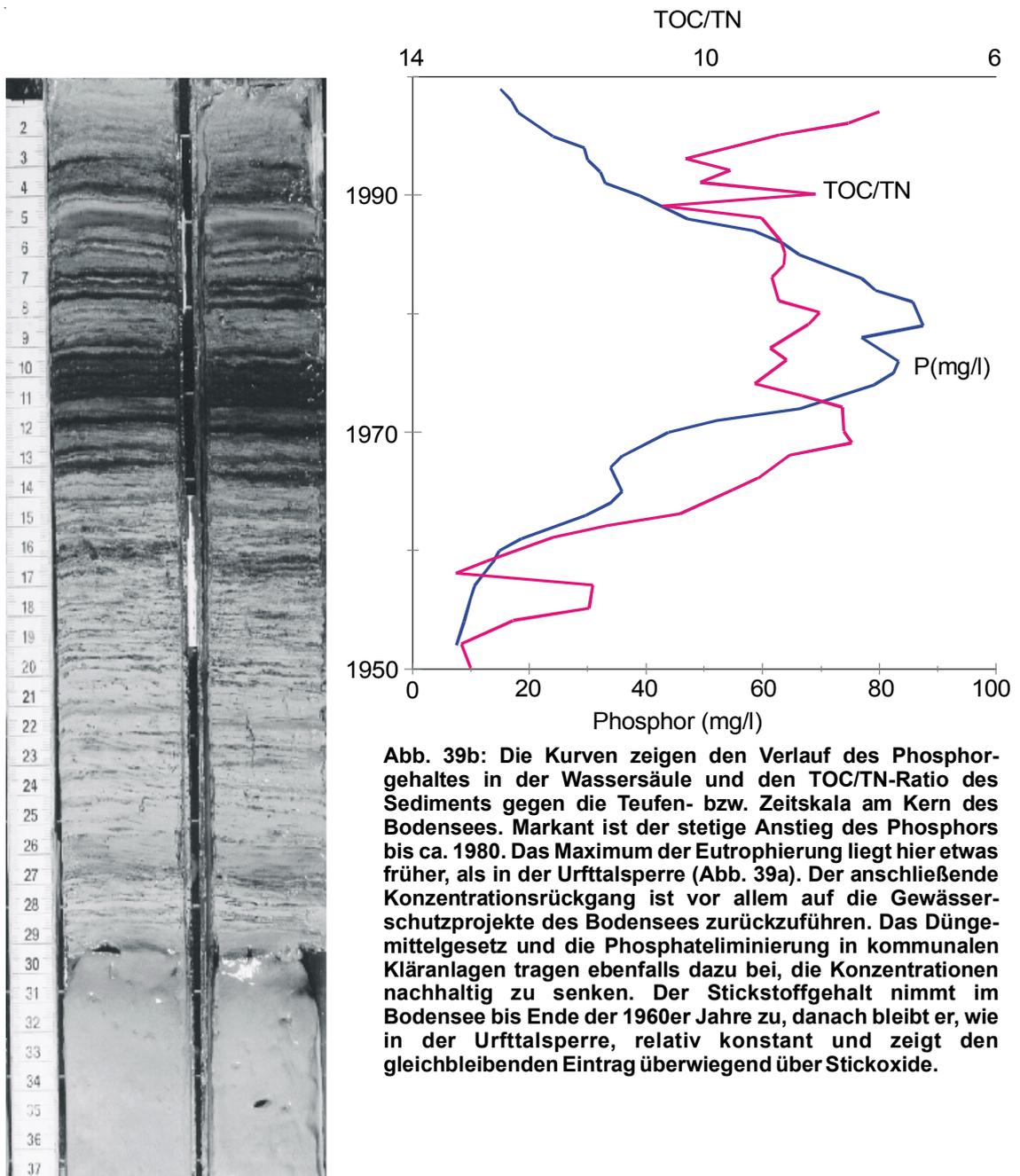


Abb. 39b: Die Kurven zeigen den Verlauf des Phosphorgehaltes in der Wassersäule und den TOC/TN-Ratio des Sediments gegen die Tiefen- bzw. Zeitskala am Kern des Bodensees. Markant ist der stetige Anstieg des Phosphors bis ca. 1980. Das Maximum der Eutrophierung liegt hier etwas früher, als in der Urftalsperre (Abb. 39a). Der anschließende Konzentrationsrückgang ist vor allem auf die Gewässerschutzprojekte des Bodensees zurückzuführen. Das Düngemittelgesetz und die Phosphateliminierung in kommunalen Kläranlagen tragen ebenfalls dazu bei, die Konzentrationen nachhaltig zu senken. Der Stickstoffgehalt nimmt im Bodensee bis Ende der 1960er Jahre zu, danach bleibt er, wie in der Urftalsperre, relativ konstant und zeigt den gleichbleibenden Eintrag überwiegend über Stickoxide.

Eutrophierung liegt hier etwas früher, als in der Urftalsperre (Abb. 39a). Der anschließende Konzentrationsrückgang ist vor allem auf die Gewässerschutzprojekte des Bodensees zurückzuführen. Das Düngemittelgesetz und die Inbetriebnahme von Phosphateliminierungsanlagen in kommunalen Kläranlagen tragen ebenfalls dazu bei, die Konzentrationen nachhaltig zu senken. Der Stickstoffgehalt nimmt im Bodensee bis Ende der 1960er Jahre zu, danach bleibt er, wie in der Urftalsperre, relativ konstant und zeigt einen gleichbleibenden Eintrag überwiegend über Stickoxide.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind zur Identifikation von Schadstoffquellen gut geeignet. Neben der Charakterisierung des OM (marin, terrestrisch oder lakustrin) lassen sich auch anthropogene Einträge in Punktquellen (Kläranlagen) und diffuse Quellen wie z. B. Straßenabspülung differenzieren (GEARING, J.N. et al., 1991). Die durchschnittlichen Konzentrationen der n-Alkane in den Talsperrensedimenten lassen, verglichen mit anderen Arbeiten (YUNKER, M.B. et al., 1993; VENKATESAN, M.I. et al., 1980) auf eine eher geringe Belastung schließen, wohingegen im Einzugsgebiet die Konzentrationen stellenweise beachtlich höher liegen. In der Olef treten beispielweise deutlich erhöhte Gehalte mit über 200 µg/g Sediment auf. Abb. 41 zeigt die n-Alkan-Verteilung in Abhängigkeit zum TOC-Gehalt beider Kerne.

Die unimodale Verteilung ist typisch für Gewässersedimente und lässt vermuten, dass das organische Material überwiegend aus einer Quelle stammt (BRASSELL, S.C. et al., 1980). Algen weisen eine charakteristische n-Alkan-Verteilung zwischen n-C₁₅ und n-C₂₁ und einem Maximum bei n-C₁₇ auf, wogegen höhere Landpflanzen eine n-Alkan-Verteilung zwischen n-C₂₃ und n-C₃₇ und höher mit Maxima bei n-C₂₇, n-C₂₉ und n-C₃₁ aufweisen (BRAY, E.E. et al. 1961; BRASSEL, S.C. et al., 1980; BOURBONNIERE, R.A. et al., 1997) (Abb. 11). In der Probe 990896 zwischen 1 und 2 cm Teufe tritt eine bimodale Verteilung mit hohen Gehalten von verzweigten n-Alkanen zwischen n-C₁₈ und n-C₁₉ auf. Hierbei handelt es sich um Phytene, also Abbauprodukte des algenbürtigen Phytols. Im Kern U03 ist eine Korrelation von n-Alkangehalten und Pegelstand der Talsperre zu beobachten. Bei höherer Wasserüberdeckung steigen die Gehalte (Abb. 10), in den Sandlagen bei 1974, 1976 und 1997 hingegen sind sie deutlich niedriger. Dies ist auch in anderen Seen beobachtet worden (BOURBONNIERE, R.A. et al., 1997). Der Kern U05 zeigt eher Parallelen mit den Ergebnissen des Einzugsgebiets. Hier wird eine bevorzugte Bindung vor allem

der n-C₂₇ bis n-C₃₁ Alkane an die Feinsand-Fraktion beobachtet. Am Kernprofil ist dieser Trend teilweise nachvollziehbar, da die höchsten Konzentrationen bei U05 in den Sandlagen auftreten. Mit zunehmender Teufe ist bei beiden Kernen ein Anstieg der Biodegradation, erkennbar an den geringeren Intensitäten der n-Alkane bei gleichzeitigem Anstieg des UCM (unresolved complex mixture) zu verzeichnen. Die durch Biodegradation entstandenen Substanzen können nicht weiter bakteriell zersetzt werden. Es handelt sich hierbei überwiegend um zyklische oder verzweigte Verbindungen. Sie treten bei der GC/FID oder GC/MS-Analyse als nicht trennbare Substanzen auf, die oftmals, aber nicht ausschließlich aus fossilen Quellen stammen (BRASSELL, S.C. ET AL., 1980; VOLKMANN, J.K. et al., 1997) (Abb. 12 und 13).

Zur Charakterisierung der n-Alkane wird der Kohlenstoff Präferenz Index (CPI) herangezogen (BRAY, E.E. et al., 1961). Der Index wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$$

Das Verhältnis von geradzahligen zu ungeradzahligen n-Alkanen gibt Auskunft über die Herkunft des organischen Materials. Liegt der CPI niedrig (annähernd 1) stammt das OM aus fossilen Quellen, höhere Werte stehen für natürlichen Ursprung oder auch für Mischsignale (BRASSELL, S.C. et al., 1980). Der CPI (Abb. 40) bei U03 weist im unteren Kernintervall von 78,5 cm bis 38,5 cm Teufe Werte zwischen 5,0 und 9,3 auf. Im Bereich von 37,5 cm Teufe bis zur Kernoberfläche ist zunächst ein Anstieg des CPI zu erkennen. Die Werte liegen zwischen 7,2 und 17,6 bis zur Teufe von 7,5 cm. Ab hier fällt der Index wieder bis zum oberen Kernende auf 12,8. Bemerkenswert ist, dass sich der CPI innerhalb der Sandlagen der Niedrigwasserstände von 1974 und 1976 nicht verändert. Erhöhte Werte treten erst ab ca. 1985 auf und steigen kontinuierlich, nicht sprunghaft. Erwartungsgemäß beschreibt der CPI eine Dominanz der ungeradzahligen über die geradzahligen Alkane. Kern U05 weist im unteren Kernintervall zwischen 29 cm und 43 cm einen durchschnittlichen CPI von 6,4 auf. Danach sinkt er auf 4,7 zwischen 12 cm und 28 cm Teufe und steigt im oberen Bereich zwischen 0 cm und 11 cm auf 6,8 an. Die Werte schwanken im unteren Intervall zwischen 5,7 und 7,2, in der Mitte zwischen 3,6 und 6,9 und die stärksten Schwankungen treten im oberen Bereich zwischen 5,3 und 9,1 auf. Auch hier verändert sich der CPI nicht speziell im Bezug auf die Sandlagen. Die Ergebnisse aus der Talsperre lassen sich überwiegend nicht mit denen des Einzugsgebietes korrelieren. Die Anreicherung der n-Alkane sowie ein höherer CPI in den Feinsanden der Flusssedimente wird in der Talsperre nicht beobachtet. Neben der Berechnung des CPI

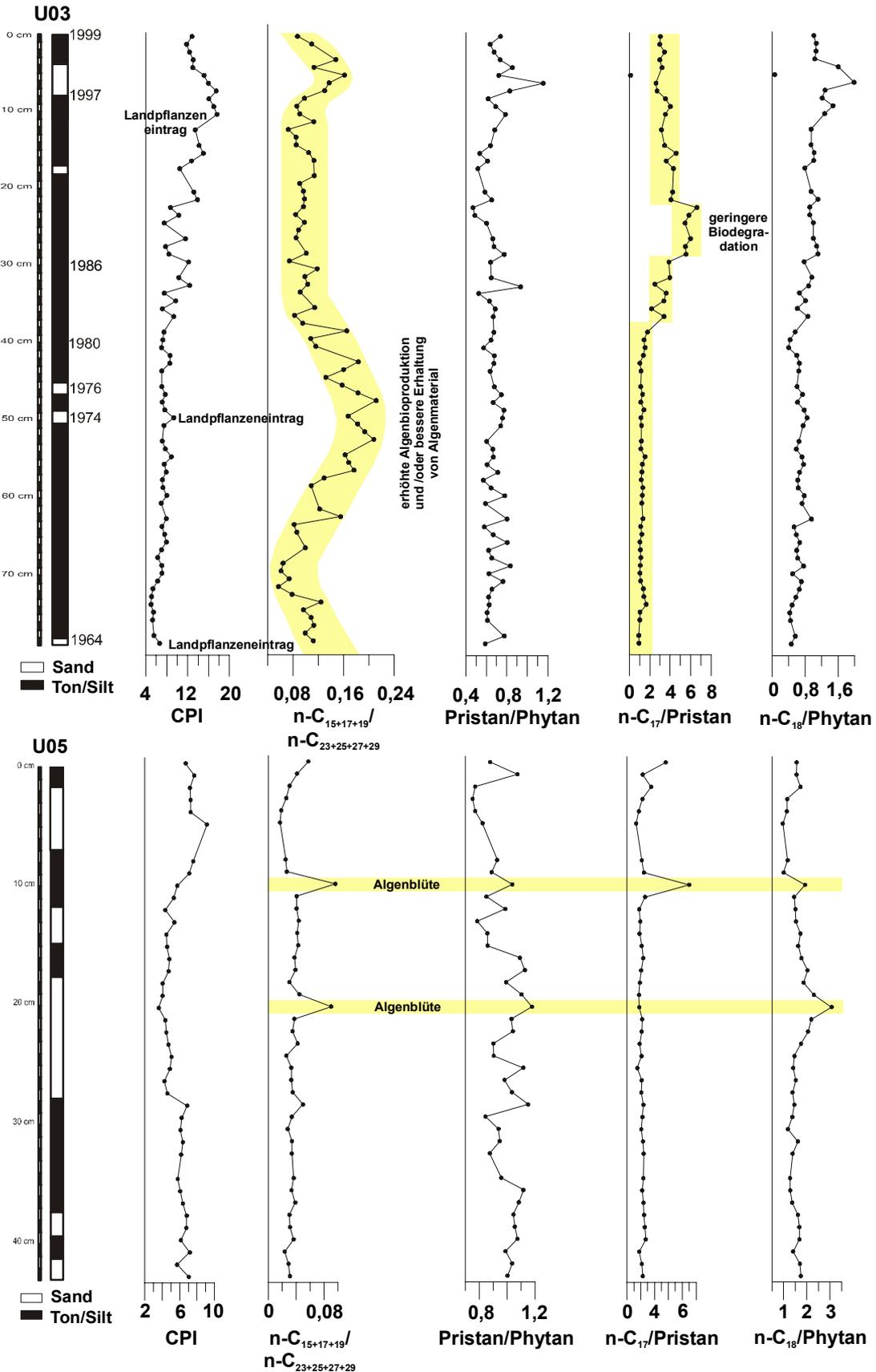


Abb. 40: Die Gegenüberstellung verschiedener n-Alkan- und Isoprenoid-Ratios der beiden Kerne zeigt sehr unterschiedliche Ergebnisse aufgrund der verschiedenen Sedimentationsbedingungen. Die bei Kern U03 erkennbaren hohen $n-C_{17}/Pristan$ -Verhältnisse sind auf geringe Biodegradation zurückzuführen, die bei den entsprechenden Proben auch im GC/MS TIC zu sehen ist.

können andere Indizes aufschlussreiche Hinweise über die Quellen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe geben. Das Verhältnis von Algensignalen/Landpflanzen $n\text{-C}_{15+17+19}/n\text{-C}_{23+25+27+29}$ (Abb. 40) zeigt von 1964 bis Anfang der 1980er Jahre einen erhöhten Eintrag von kurzkettigen Verbindungen mit einem Ratio um 0,14. Bei ca. 1983 gehen die Werte bis 1999 auf durchschnittlich 0,10 zurück. Die hohen Ratios um 1980 können auf ein erhöhtes Algenwachstum zurückzuführen sein, da auch in dieser Zeit die Phosphat- und Stickstoffgehalte steigen (Abb. 39). Bei U05 ist kein ähnlicher Verlauf zu erkennen, allerdings liegt bei 1980 auch hier in einem cm mächtigen Kernintervall ein stärkeres Algensignal vor. Aufgrund der problematischen Zuordnung der Kerne wird dies aber nicht weiter berücksichtigt. Erhöhte Werte des $n\text{-C}_{15+17+19}/n\text{-C}_{23+25+27+29}$ -Verhältnisses können ebenfalls ein Hinweis auf Eintrag kurzkettiger n-Alkane, z. B. aus Mineralölen oder Dieselkraftstoff geben (BRASSELL, S.C. et al, 1980; KRUGE, M.A. et al., 1998). Diese Vermutung liegt im Einzugsgebiet bei einigen Proben nahe (JURASCHEK, N., 2002).

Anfang bis Mitte der 1980er Jahre nimmt die Konzentration der langkettigen n-Alkane ($n\text{-C}_{33}$ bis $n\text{-C}_{37}$) zu. Dies ist auf überwiegend anthropogenen Eintrag des organischen Materials zurückzuführen (GEARING, J.N. et al., 1991).

Die für die Waschmittelindustrie bedeutenden Linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) und Linearen Alkylbenole (LAB) konnten aufgrund zu geringer Konzentrationen nicht ausgewertet werden. Anhand dieser Verbindungen, die bei der gaschromatischen Analytik zwischen den C_{14} - und C_{20} -n-Alkanen auftreten, lässt sich die Gewässerbelastung durch Tenside seit 1950 bis heute charakterisieren (EGANHOUSE, R.P. et al, 1983; EGANHOUSE, R.P., 1986).

Zur Bewertung der Ablagerungsbedingungen, insbesondere des Redoxpotentials im Sedimentationsraum, werden die Isoprenoid Alkane Pristan (Pr) und Phytan (Ph) und deren Verhältnisse zueinander interpretiert (Abb. 40). Beide Verbindungen stammen aus der Phytolseitenkette des Chlorophyll-a, benötigen aber zu ihrer Bildung unterschiedliche Voraussetzungen. Pristan entsteht durch Oxidation und Decarboxylierung von Phytol. Phytan wird hingegen durch Dehydratation und Reduktion gebildet (POWELL, T.G. et al., 1973; DIDYK, B.M. et al., 1978, PETERS, K.E. et al., 1993). Das Verhältnis beider Isoprenoide zueinander gibt demnach Aufschluss über die Redoxbedingungen beim Abbau des organischen Materials. Die Verhältnisse $n\text{-C}_{17}/\text{Pristan}$ und $n\text{-C}_{18}/\text{Phytan}$ beschreiben ebenfalls den Fortschritt der Degradation. Die Gehalte von Pristan liegen bei U03 zwischen 0,03 $\mu\text{g/g}$ und 0,7 $\mu\text{g/g}$ bei einem Mittelwert von 0,21 $\mu\text{g/g}$. Phytan variiert zwischen 0,02 $\mu\text{g/g}$ und 0,82 $\mu\text{g/g}$, die Durchschnittskonzentration liegt bei 0,30 $\mu\text{g/g}$. Der Ratio Pr/Ph variiert zwischen 0,5 und 1,2, im Einzugsgebiet der Talsperre liegen die Verhältnisse

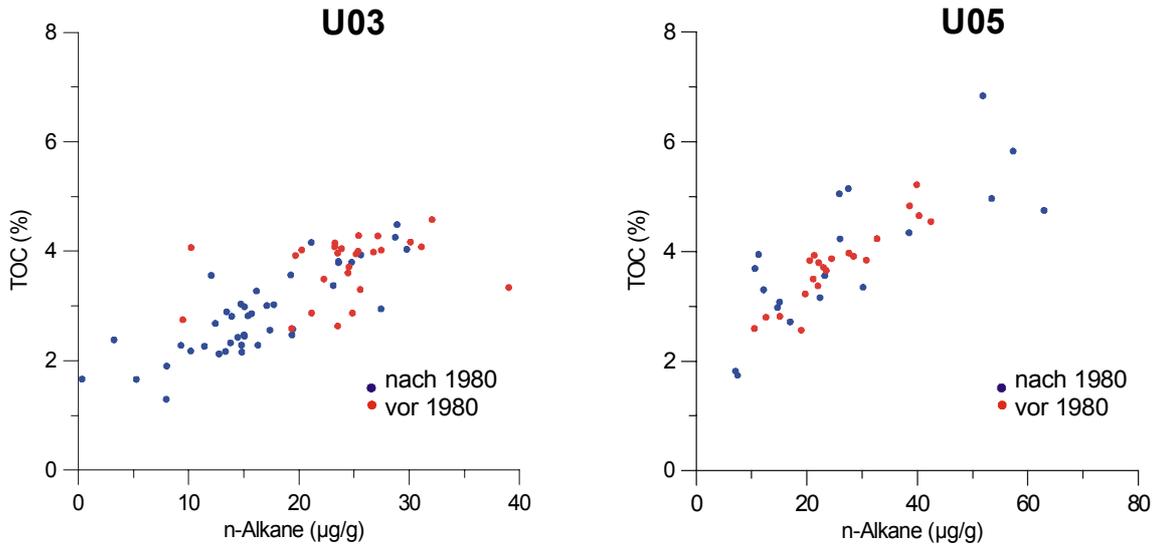


Abb. 41: Gegenüberstellung der n-Alkane und des TOC der beiden Kerne. Bei U03 ist ein Konzentrationsrückgang beider Substanzen erkennbar, die höchsten n-Alkan und TOC-Werte liegen vor 1980. Bei U05 ist dies nicht der Fall. Hier treten die höchsten Konzentrationen zwischen 1980 und 1999 auf und es ist kein eindeutig rückläufiger Trend zu sehen. Die Messwerte liegen bei U05 generell höher als bei U03 und beide Kerne weisen eine größere Streuung der Daten zwischen 1999 und 1980 auf.

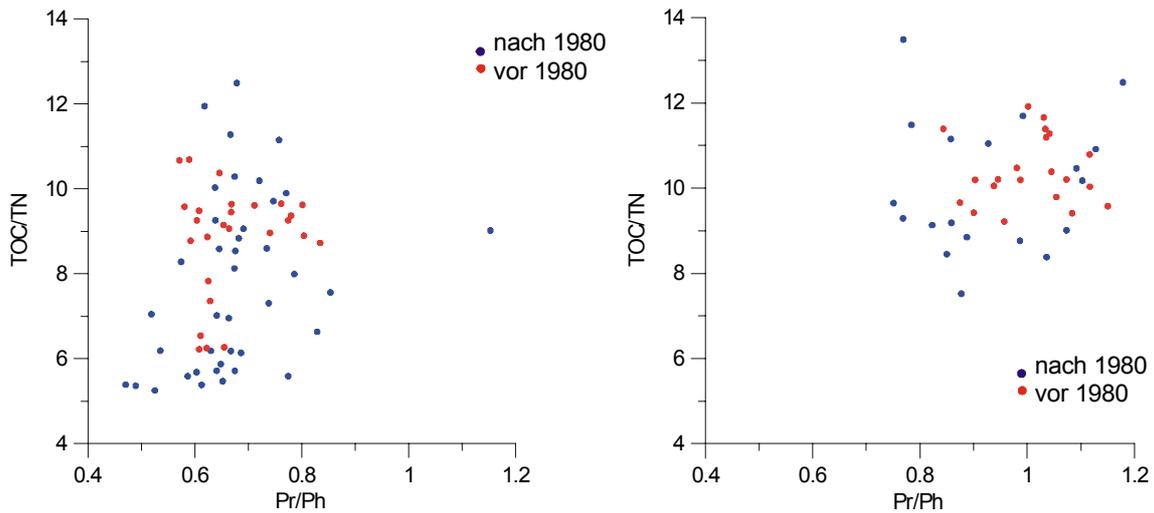


Abb. 42: Die beiden Ratios zeigen im Verhältnis eine relative Abnahme des TOC/TN seit 1980 gegen überwiegend konstante Werte von Pr/Ph über den Gesamtzeitraum. Bei U05 bleiben allerdings die TOC-Gehalte relativ konstant bei deutlich variablen Pr/Ph-Verhältnissen.

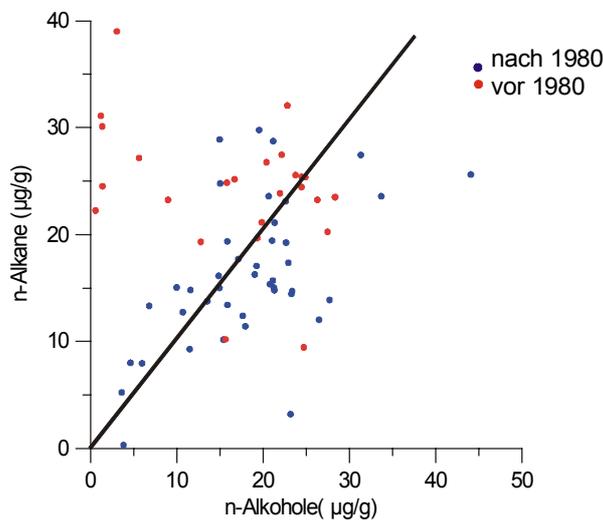


Abb. 43: Verhältnis der n-Alkane zu n-Alkoholen bei U03. Die Verteilung deutet vor 1980 auf den zusätzlichen Eintrag von n-Alkanen aus anthropogenen Quellen an, da teilweise der Alkoholgehalt gering und der Alkangehalt deutlich erhöht ist. Seit 1980 ist das Verhältnis beider Substanzen überwiegend ausgeglichen (vgl. Linie des Verhältnisses 1:1). Die Alkohole bei U05 sind nicht analysiert worden.

zwischen 0,6 und 1,6 (JURASCHEK, N. 2002). Verglichen mit Messungen an Aerosolen asiatischer Großstädte, deren Ratios von Pr/Ph zwischen 0,7 und 0,9 liegt (Fu, J. et al., 1997), wird vermutlich auch in ländlichen Gebieten ein bedeutender Anteil Luftschadstoffe eingetragen, die durch Abgase hervorgerufen werden. Fraglich bleibt allerdings, ob man Ergebnisse von Luftschadstoffmessungen mit denen von Seesedimenten ohne weiteres vergleichen kann. Die Abb. 42 zeigt ein konstantes Verhältnis von Pr/Ph über den gesamten Untersuchungszeitraum, wobei der TOC/TN-Ratio variabel erscheint. Demnach ist keine nennenswerte Veränderung der Sauerstoffverfügbarkeit innerhalb des Sedimentationszeitraums erkennbar. Im Einzugsgebiet lassen sich die oxischen Bedingungen in den Flüssen von einem eher anaeroben Milieu der Urftalsperre unterscheiden. Phytan gibt als Bestandteil fossiler Kohlenwasserstoffe ebenso in Verbindung mit erhöhter UCM und einem CPI um 1,0 Hinweise auf anthropogene Verunreinigungen (DUNLOP, N.F. et al., 1997; SERRAZANETTI, G.P. et al., 1997). Im GC/MS TIC in Abb. 13c ist die Probe des Kerns U03 mit der höchsten Phytan-Konzentration dargestellt. Gleichzeitig ist eine deutliche Erhöhung der Basislinie (hump) zu erkennen, also eine Zunahme der UCM. Da der CPI bei dieser Probe bei 7,1 liegt, lässt sich nicht eindeutig auf eine KW-Kontamination schließen, aber die Vermutung liegt nahe und wird durch die Auswertung der Sterane und Diasterane bestätigt. Generell allerdings ist eine permanente Belastung durch fossile Kohlenwasserstoffe auszuschließen, da in beiden Kernen die Pristan- und Phytan-Konzentrationen gleichmäßig schwanken (Abb. 10). Da Pristan und Phytan zudem gegenüber den n-Alkanen n-C₁₇ und n-C₁₈ resistenter gegen Biodegradation sind, stellen sich bei fortschreitendem Abbauprozess auch relativ höhere Konzentrationen der Isoprenoid-Alkane ein.

Hopane treten nahezu in allen älteren Sedimenten auf, da sie von heterotrophen Bakterien und photoautotrophen Cyanobakterien gebildet werden. Sie werden häufig gemeinsam mit trizyklischen Terpanen zur Identifikation von anthropogenen Kohlenwasserstoff-Quellen herangezogen (VOLKMANN, J.K. et al., 1997; KRUGE, M.A. et al., 1998). Obwohl die Hopanverteilung nicht in allen Ölen gleich ist, geben bestimmte Verteilungsmuster und Verhältnisse der Einzelsubstanzen zueinander dennoch eindeutige Hinweise auf Kontaminationen. Die höchsten Gesamt-Hopankonzentrationen bei U03 liegen im unteren Kernbereich zwischen 79 cm und 35 cm im Zeitintervall zwischen 1964 bis ca. 1983. In diesem Probenbereich sind ebenfalls deutliche Anstiege der Basislinien, also eine Zunahme der UCM zu verzeichnen. Die Verteilung der Homohopane zwischen C₃₁ bis C₃₅ (22S>22R) deutet bis auf eine Probe mit hoher Gesamt-Hopankonzentration (990935) auf eine thermische Reife des Materials hin (PETERS, K.E. et al., 1993). Die trizyklischen

Terpane sind als Gesamtsumme der Einzelsubstanzen betrachtet und zeigen im Tiefenprofil hohe Variabilitäten zwischen 1964 und 1983, danach fallen die Gehalte auf ein konstant niedriges Niveau (Abb. 17).

Sterane treten in der Umweltchemie ebenfalls häufig als Indikator für Kohlenwasserstoff-Kontaminationen auf (KRUGE, M.A. et al., 1998). Zur Identifikation der Kontaminationsquellen und der thermischen Reife von erdölbürtigem Material werden diverse Ratios berechnet. Das Verhältnis der $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ zu $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ Sterane ($\alpha\alpha/\alpha\beta\beta$) wird auch in Umweltbelastungsstudien zur geochemischen Untersuchung von Sedimenten herangezogen (VOLKMANN, J.K., 1997). Da die Konzentrationen der Sterane in der Urftalsperre gering sind, wird ein Vergleich mit der Steranverteilung eines Erdöls aus Kuwait und eines aus Australien sowie eines Gemisches beider Öle aus einer vorangegangenen Studie (VOLKMANN, J.K., 1997) mit dem Chromatogramm der Talsperre bevorzugt. Obwohl die Steranverteilung nicht in allen Erdölen gleich ist, lässt die Ähnlichkeit der Ergebnisse dennoch auf eine Kontamination der Sedimente mit Kohlenwasserstoffen schließen. Wie in Abb. 18 gezeigt, kann man sogar vermuten, dass es sich hier um ein mesozoisches Öl, etwa aus der Nordsee, handelt. Durch den ebenfalls deutlichen Konzentrationsrückgang bei den Steranen und Diasteranen seit 1980, wie er auch bei vielen anderen untersuchten Substanzen festgestellt wird, liegt zudem ein anthropogener Eintrag in den älteren Sedimenten nahe.

n-Alkohole und Sterole

Alkohole dienen ebenso wie n-Alkane zur Quellen-Identifikation des OM. Die in den Sedimenten auftretenden überwiegend langkettigen Verbindungen sind ein Indikator für höhere Landpflanzen (CRANWELL, P.A., 1988). Verglichen mit der n-Alkan-Konzentration ist im Kreuzplot (Abb. 43) eine Zweiteilung des Kerns zu erkennen. Vor 1980 variieren die n-Alkan-Gehalte im Verhältnis zu den Alkoholen, seit 1980 liegen die Werte überwiegend im Verhältnis 1:1. Dieses Ungleichgewicht vor 1980 ist vermutlich auf den erhöhten n-Alkan-Eintrag aus anthropogenen Quellen zurückzuführen.

Zur Charakterisierung des Sedimentationsraumes können Sterole Hinweise auf bestimmte Organismen geben. Phytoplankton hat einen hohen Anteil an C_{28} -Sterolen, wobei Zooplankton überwiegend C_{27} -Sterole aufweist.

Typische Sterole höherer Pflanzen sind C_{29} -Sterole, wie β -Sitosterol oder Stigmasterol (KILLOPS, S.D. ET AL., 1997; ELHMMALI, M.M. et al., 2000). Die Gesamtgehalte der Sterole der Talsperre liegen im Vergleich zu anderen Arbeiten (YUNKER, M.B. et al., 1995; FERNANDES, M.B. et al., 1999) in ähnlichen Größenordnungen. Allerdings wird bei der Interpretation der Daten die Problematik der Erstellung eines allgemeingültigen Schemas für die Identifikation von Schadstoffquellen deutlich. Im Fall der Urftalsperre sind zwar bei den Konzentrationen und bei den Ergebnissen der Ratios keine Auffälligkeiten zu erwähnen, allerdings führt das Zusammenspiel aller Faktoren zu anderen Erkenntnissen, als bei vorangegangenen Studien.

Coprostanol und Epi-Coprostanol werden häufig zur Bewertung des Belastungsgrades von Gewässern durch häusliche oder landwirtschaftliche Abwässer herangezogen (SHERBLOM, P.M. et al, 1997; FERNANDES, M.B. et al., 1999), da beide Sterole im Verdauungstrakt von Säugetier und Mensch gebildet werden. Hierzu wird vielfach das Verhältnis Coprostanol/Epicoprostanol herangezogen (EGANHOUSE, R.P. et al, 1988; PHILLIPS, C.R. et al., 1997). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass Coprostanol auch unter natürlichen Bedingungen bei der Biodegradation von Cholesterol unter anaeroben Bedingungen entsteht, so dass die Eignung dieses Sterols als Fäkalindikator mehr und mehr in Frage gestellt wird (GRIMALT, J.O. et al., 1990). Unter aeroben Bedingungen wird Cholesterol zu Cholestanol abgebaut. Um die Verhältnisse aller drei Substanzen und deren Konzentrationsschwankungen über den gesamten Beprobungszeitraum darzustellen, sind die drei Sterole in Abb. 45 gegeneinander aufgetragen. Die Sterole sind differenziert nach Ton/Silt- und Sandlagen sowie zeitlich unterteilt in Konzentrationen vor 1980 und nach 1980. Die Daten ergeben zwei Haupttrends. Bis 1980 ist der Cholesterolgehalt konstant und liegt zwischen 20 % und 30 %. Coprostanol variiert zwischen 70% und 80 % und Cholestanol zwischen 53% und 93%. Ab 1980 bleibt hingegen der Coprostanolgehalt konstant zwischen 10 % und 25 %. Cholesterol nimmt Werte zwischen 30 % und 72 % an, Cholestanol zwischen 75 % und 90 %. Das Verhältnis von Coprostanol zu Cholestanol ist also vor 1980 variabel, danach nicht mehr (Abb. 44 und 45). Dies lässt auf anthropogene Quellen des Coprostanols vor 1980 schließen, da keine Hinweise auf signifikante Veränderungen in der Sauerstoffzufuhr vorliegen.

Um die Daten mit weiteren Ergebnissen früherer Arbeiten zu vergleichen, werden zusätzliche Ratios berechnet, die zur Identifikation anthropogener Quellen herangezogen werden (EGANHOUSE, R.P. et al, 1988; SHERBLOM, P.M., et al., 1997; PHILLIPS, C.R. et al., 1997; FERNANDES, M.B. et al., 1999).

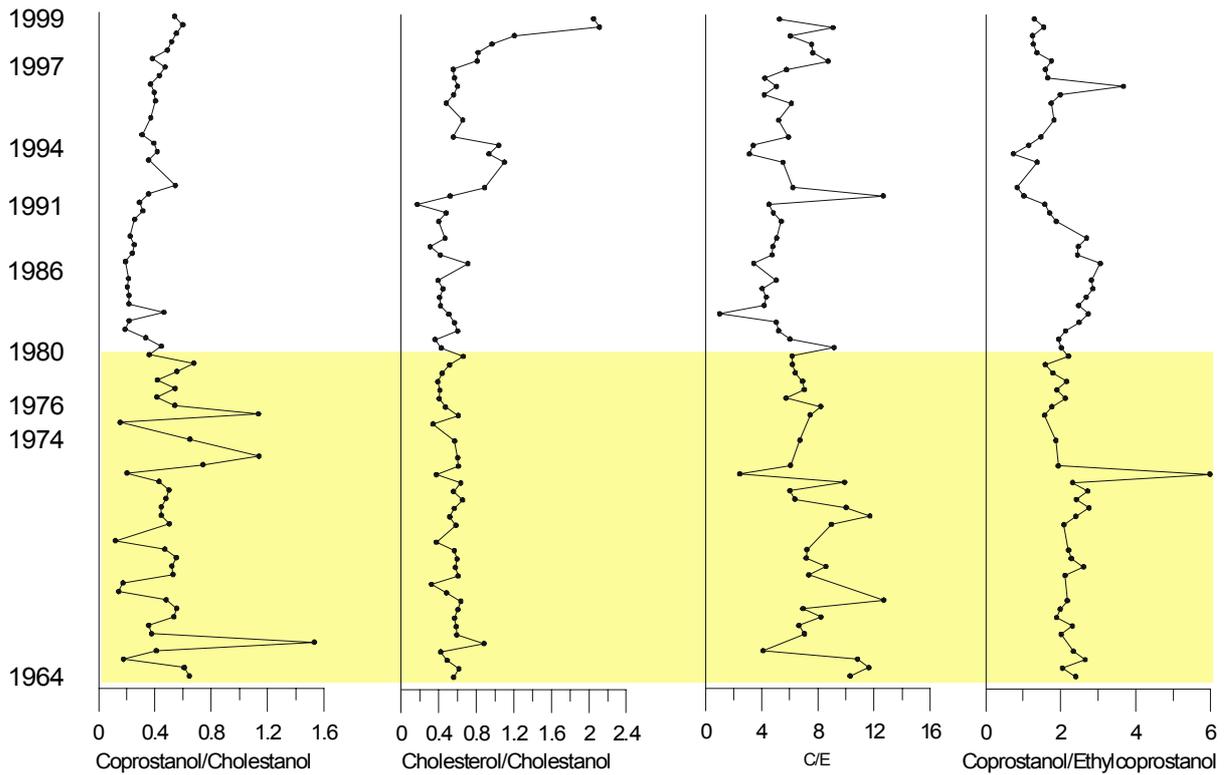


Abb. 44: Die Darstellung zeigt die beiden Ratios Coprostanol/Cholestanol und Cholesterol/Cholestanol sowie den C/E Ratio gegen die Teufen- bzw. Zeitskala des Kerns U03. Man erkennt die Variabilität bis 1980 von Cholestanol zu Cholesterol bei konstantem Ratio von Cholesterol zu Cholestanol. Im Intervall zwischen 1980 bis heute verhält es sich umgekehrt, wobei die deutliche Änderung bei Cholesterol/Cholestanol erst 1991 erfolgt. Der C/E Ratio zeigt ebenfalls einen leichten Trend zu niedrigeren Werten nach 1980. Sie liegen im unteren Kernintervall bei 8, im oberen bei 5.

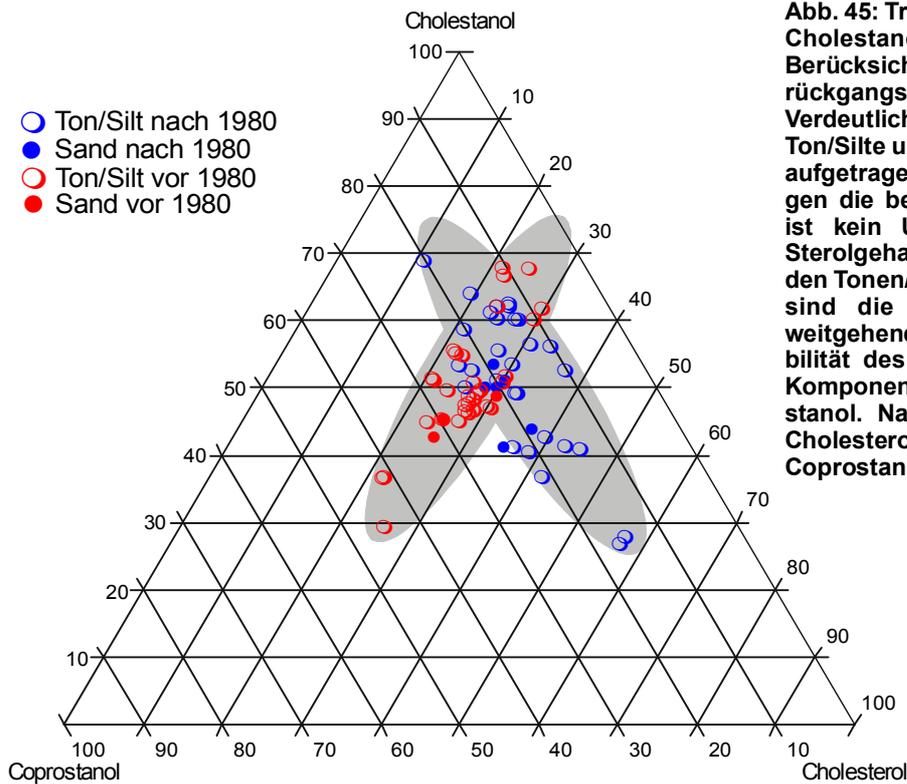


Abb. 45: Triplet von Coprostanol gegen Cholestanol und Cholesterol unter Berücksichtigung des Konzentrationsrückgangs der Alkohole seit 1980. Zur Verdeutlichung sind die Gehalte der Ton/Silte und Sande vor und nach 1980 aufgetragen. Die markierten Felder zeigen die beiden Haupttrends. Generell ist kein Unterschied zwischen den Sterolgehalten in den Sandlagen und in den Tonen/Silten zu erkennen. Vor 1980 sind die Gehalte von Cholesterol weitgehend konstant und die Variabilität des Probenatzes liegt in den Komponenten Coprostanol und Cholestanol. Nach 1980 ist das Verhältnis Cholesterol/Cholestanol variabel und Coprostanol konstant.

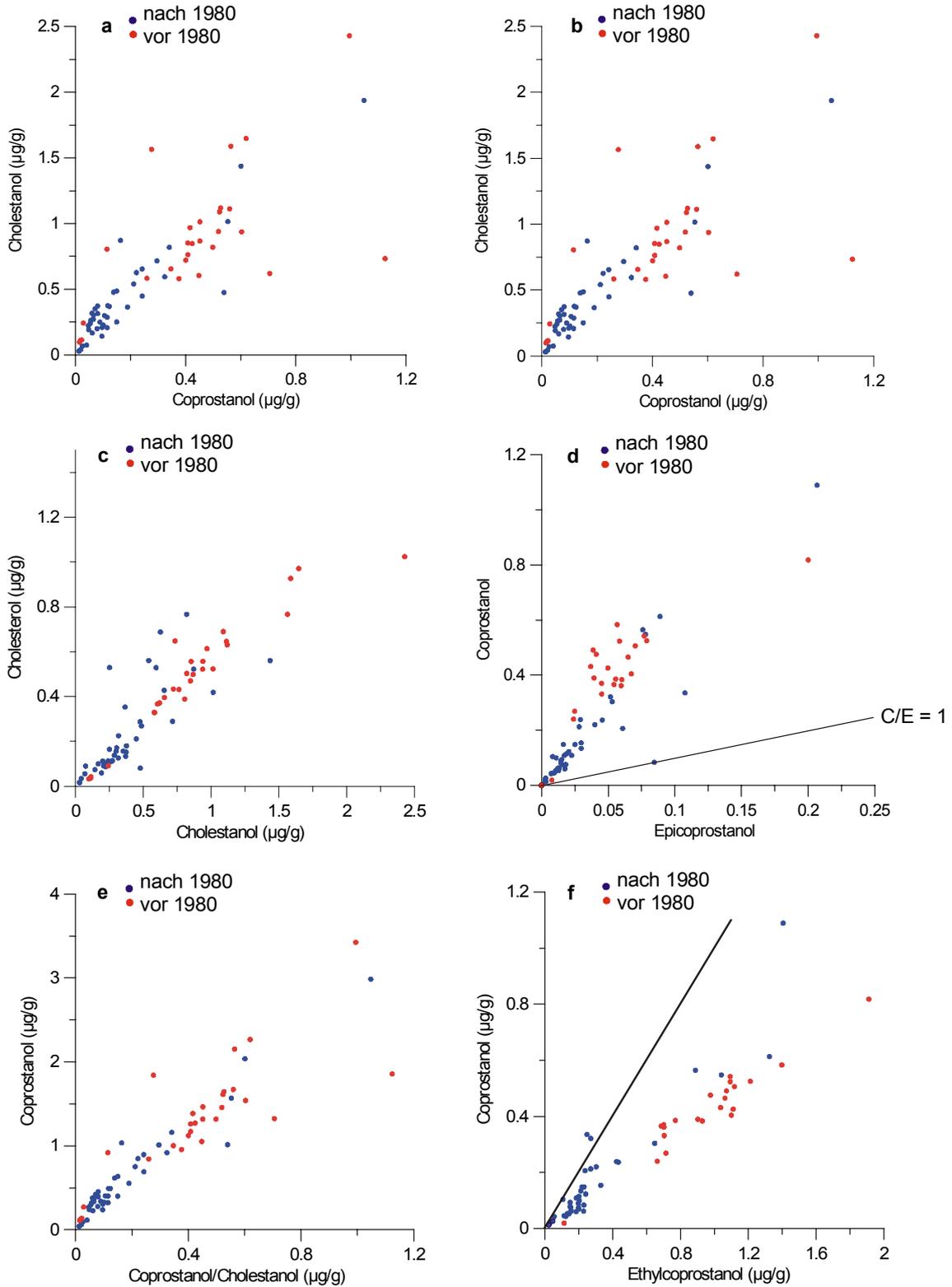


Abb. 46: Die Ratios beschreiben den Eintrag der Fäkalsterole innerhalb des Probenahmezeitraums. Bei allen Darstellungen ist erkennbar, dass der Gesamtgehalt der Sterole vor 1980 deutlich höher liegt, als im Zeitraum zwischen 1981 und 1999. In Abb. d weist die Linie des Ratios $C/E = 1$ auf erhöhte Coprostanolgehalte hin und damit Kontaminationen durch kommunale oder landwirtschaftliche Abwässer. Dies wird durch Abb. f weiter belegt. Ethylcoprostanol gilt hier als Indikator für Steroleinträge aus der Weidewirtschaft.

Der C/E-Ratio (Coprostanol/Epicoprostanol-Ratio), ebenso wie das Coprostanol/ (Coprostanol+Cholestanol)- Verhältnis werden ebenfalls zur Identifikation von Fäkalrückständen herangezogen. Epicoprostanol entsteht u. a. beim anaeroben Abbauprozess in Kläranlagen. Die Werte des C/E Ratios der Talsperre liegen zwischen 1,0 und 12,7, der Durchschnitt bei 6,5. Eine ähnliche Variabilität des Verhältnisses ergab eine Studie an Klärschlämmen (EGANHOUSE, R.P. et al, 1988) mit Werten zwischen 0,9 und 9. In der Abb.

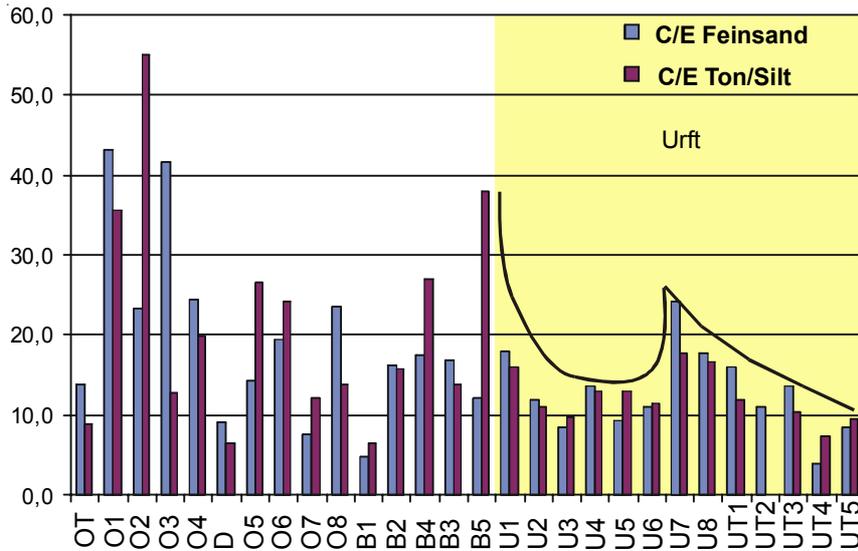


Abb. 47: Ergebnisse des C/E Ratios der Proben des Einzugsgebietes unter Betrachtung der verschiedenen Korngrößenfraktionen. Überwiegend ist das Verhältnis in der FS-Fraktion erhöht. Ausnahmen bilden hier einige Proben der Olef und des Bleibachs. Hier sind die Ratios gegenüber den anderen Proben erhöht.

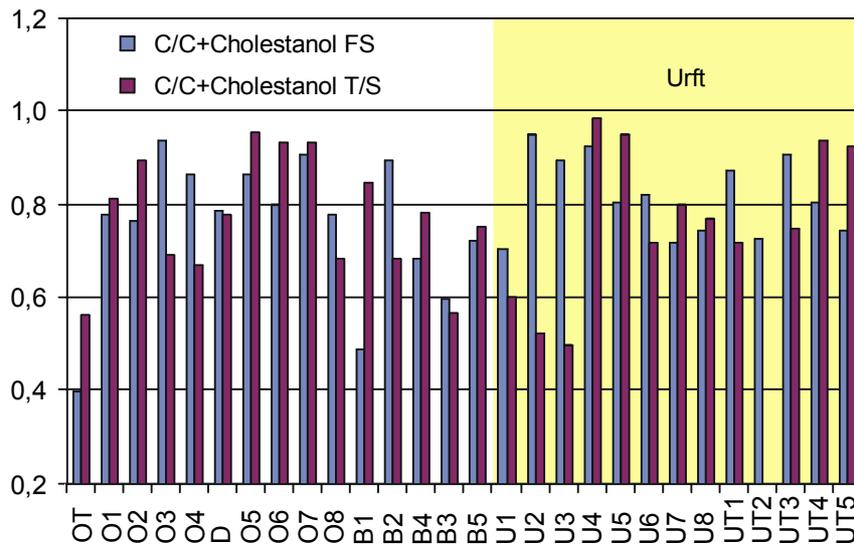


Abb. 48: Beim C/C+Cholestanol-Verhältnis ist es genau umgekehrt. Die Werte sind in der TS-Fraktion am höchsten und in den Olef und Bleibachproben liegen die niedrigsten Werte vor.

46 ist das Verhältnis $C/E = 1$ zum Vergleich als Linie dargestellt. Die Werte liegen bis auf einen alle deutlich darüber. Auch hier ist wieder die unterschiedliche Verteilung vor und nach 1980 zu erkennen. Das Verhältnis ändert sich allerdings nur unwesentlich, hauptsächlich sinken die Gesamtkonzentrationen der beiden Sterole im Sediment. Der durchschnittliche Wert des C/E Verhältnisses aller Oberflächenproben des Einzugsgebiets liegt bei 16,2 (FS) bzw. 17,2 (T/S). Im Einzugsgebiet sind an insgesamt vier Probenpunkten die C/E Ratios (Abb. 47 und 48) deutlich erhöht. An der Olef weisen die Entnahmestellen O1 und O3 Ratios von 43,2 bzw. 41,6 in der FS-Fraktion auf, der Ratio bei O2 liegt in der T/S-Fraktion bei 55,1. Die Entnahmestelle am Bleibach B5 zeigt ebenfalls ein deutlich erhöhtes Verhältnis von 38,0. Alle vier Proben stammen aus dem Gebiet Hellenthal/ Blumenthal und keine dieser Probenpunkte liegt in der Nähe einer kommunalen Kläranlage. Mögliche Ursache hierfür kann eine Überlagerung mehrerer Substanzen in der GC/FID-Analyse sein, da bei der Probenaufbereitung der Sedimente des Einzugsgebietes keine reine Alkohol-Fraktion erzeugt wurde. Ferner ist anzunehmen, dass der C/E Ratio in den Fließgewässern des Einzugsgebiets oftmals höher ist, als in den Talsperrensedimenten. Bedeutend ist ebenso der Zeitpunkt der Probennahme Anfang November. Zu diesem Zeitpunkt wird Dünger, insbesondere Mist, aufgrund der beendeten Wachstumsphase der Vegetation nicht mehr verwertet, sondern relativ unmittelbar durch Oberflächenabspülung in die Gewässer eingeleitet. Dies kann fälschlicherweise zu einem Überangebot von Fäkalsterolen führen, welches im Jahresmittel wahrscheinlich bedeutend niedriger liegen würde. SHERBLOOM, P.M. et al. (1997) machte ähnliche Beobachtungen am Weeki Wachee River, wo im Winter zum Teil doppelt so hohe C/E-Verhältnisse, als im Sommer beobachtet wurden. Da in den Wintermonaten nicht gedüngt werden darf, werden häufig erhöhte Güllemengen vor der Frostperiode auf die Felder aufgebracht.

Zur Differenzierung des Eintrags von Fäkalsterolen aus Kläranlagen oder Abspülung landwirtschaftlicher Flächen wird zusätzlich die Konzentration von 24-Ethylcoprostanol bestimmt. Ethylcoprostanol wird von Pflanzenfressern produziert (ELHMMALI, M.M. et al., 2000; LEEMING, R. et al., 1997). In Abb. 30 sind die Konzentrationen von Coprostanol und Ethylcoprostanol gegen die Tiefe aufgetragen. Es wird deutlich, dass bis Ende der 1970er Jahre der Anteil an 24-Ethylcoprostanol deutlich über dem des Coprostanols liegt. Im zweiten Kernintervall der jüngeren Sedimente liegen die Konzentrationen beider Sterole nah beieinander. Der Coprostanol/Ethylcoprostanol-Ratio (Abb. 46f) zeigt den bedeutenden Eintrag von Fäkalsterolen hauptsächlich durch Abspülung landwirtschaftlicher Nutzflächen bis ca. 1980. Bis ca. 1986 nimmt der Coprostanol-Gehalt vorübergehend wieder zu. Abb. 46f zeigt die Verhältnisse beider Substanzen vor und nach 1980. Auch

hier wird deutlich, dass die Belastung durch Fäkalien von landwirtschaftlichen Nutzflächen seit 1980 wesentlich zurückgegangen ist, aber immer noch die Haupteintragsquelle darstellt. Zur Orientierung ist das Verhältnis Coprostanol:Ethylcoprostanol = 1:1 durch die Linie angedeutet.

Die Beobachtung des Konzentrationsrückgangs nach 1980 ist überwiegend auch bei den Ratios Cholesterol/Cholestanol, Cholestanol/Coprostanol und Cholesterol/Coprostanol (Abb. 46a bis 46d) zu beobachten sowie bei Coprostanol/(Coprostanol+Cholestanol, Abb. 46e), dessen Werte bei Klärschlämmen zwischen 0,7 und 1,0 liegen (FERNANDES, M.B. et al. 1999). Der Ratio variiert in den Talsperrensedimenten zwischen 0,1 und 0,5, also deutlich darunter. Im Einzugsgebiet allerdings wären demnach die Kontaminationen mit Fäkalsterolen in den Oberflächengewässern des Einzugsgebietes beachtlich, da die Werte kaum unter 0,7 fallen (Abb. 47 und 48).

Die Möglichkeit, Änderungen des Sauerstoffgehaltes im Sedimentationsraum mit Hilfe der Zersetzungsprodukte des Cholesterols zu bestimmen, erscheint hier nicht als sinnvoll. Zwar zeigt sowohl der Teufenplot von Cholesterol/Cholestanol (Abb. 44) einen deutlichen Anstieg seit Beginn der 1990er Jahre und damit einen Wechsel zu anaeroben Bedingungen ebenso wie der variable Eintrag von Coprostanol seit 1980 (Abb. 45). Aufgrund der Größen-verhältnisse liegt die Vermutung nahe, dass Coprostanol zusätzlich aus anthropogenen Quellen eingetragen wird. Dies geschah mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Mangel oder Überlastung von Kläranlagen bzw. intensivere Weidewirtschaft und dem daraus resultierenden verstärkten Eintrag tierischer Fäkalien in die Gewässer. Der WVER hat 1982 zwei Kläranlagen für Ortschaften in Betrieb genommen, die bis dahin keine Hausanschlüsse ans Abwassersystem hatten. Auf diese Maßnahme kann sowohl der Rückgang der Sterolkonzentrationen als auch der Stickstoff- und Phosphorgehalte zurückgeführt werden (Tab. 3). Eine Studie an rezenten Sedimenten des Greifensees in der Schweiz (STOLL, J.-M. A. et al., 1997) hat zu vergleichbaren Erkenntnissen geführt. Hier wurde ein Rückgang der Konzentrationen von optischen Aufhellern in Waschmitteln seit 1981 beobachtet. Die Belastungen des Harkortsees und der Echthausener Talsperre sind ebenfalls zu Beginn der 1980er Jahre deutlich zurückgegangen (Regier, A., 2002).

Nonylphenol

Nonylphenol (NP) entsteht als Zwischenprodukt beim biologischen Abbau von Nonylphenol-Polyethoxylaten (NPEO). Es wird unter anaeroben Bedingungen und damit auch bei der Klärung von Abwässern gebildet (FIELD, J.A. et al., 1996; DI CORCIA, A. et al.,

2000). Die Konzentrationen des NP liegen im Kläranlagenablauf höher als im Zulauf. Aufgrund seiner lipophilen Eigenschaft ist es in Gewässern und Sedimenten in besonders hohen Konzentrationen nachweisbar. Seit einigen Jahren ist die toxische und östrogen-ähnliche Wirkung der Substanz bekannt und im Tierversuch nachgewiesen (SHARPE, R.M., 1995; JOBLING, S. et al., 1993). Nonylphenol-Polyethoxylate (NPEO) werden in Waschsubstanzen verschiedenster Arten als nicht-ionische Tenside eingesetzt und finden in Haushaltsreinigern, in der Papier-, Textil- und Kunststoffindustrie sowie in der Kosmetikherstellung Verwendung (TALMAGE, S.S., 1994). Zugewendet werden die NPEO bereits seit über 40 Jahren (TANGHE, T. et al., 1999; TSUDA, T. et al., 2002). Studien an Klärschlamm (FIELD, J.A. et al., 1999; HESSELSØE, M. et al., 2001) und an Oberflächenproben von Fließgewässersedimenten (SHANG, D.Y. et al., 1999; ISOBE, T. et al., 2001) erbringen NP-Gehalte, die mit denen der Urftalsperre seit ca. 1978 vergleichbar sind. Im Teufenplot steigen die NP-Gehalte aber erst Ende der 1970er Jahre sprunghaft an, nachdem im Kernintervall seit 1964 konstant sehr niedrige Konzentrationen von NP um 0,2 µg/g festzustellen sind. Dies hängt offensichtlich mit dem in dieser Zeit deutlich vorangehenden Kanalnetz- und Kläranlagenausbau im Einzugsgebiet der Urftalsperre zusammen. Der Anstieg bei ca. 1995 fällt mit einer erneuten Erweiterung des Klärprozesses durch Hinzufügen einer weiteren anaeroben Stufe zur Denitrifikation zusammen (Tab. 3). Der Rückgang der Konzentrationen im oberen Kernbereich um 67 % auf durchschnittlich 4,1 µg/g in den 1990er Jahren im Vergleich zu 6,1 µg/g zwischen ca. 1980 und 1990 liegt vermutlich überwiegend in der Reduktion der Verwendung von Waschmitteln aufgrund des steigenden Umweltbewusstseins der Verbraucher.

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind ubiquitäre Umweltschadstoffe natürlichen und anthropogenen Ursprungs, die insbesondere aufgrund ihrer carcinogenen und mutagenen Eigenschaften als besonders problematisch gelten (MALINS, D.C. et al., 1981; STEIN, J.E. et al., 1990; SMITH, J.N. et al., 1990; CATALLO, W.J. et al., 1995). Die anthropogenen Kontaminationsquellen der PAKs können über Berechnung der Verhältnisse bestimmter Verbindungen identifiziert werden (BUDZINSKI, H. et al., 1997; YUNKER, M.B. et al., 1995; VAN METRE, P.C. et al., 2000; YUNKER, M.B. et al., 2002). In der Talsperre und deren Einzugsgebiet sind PAKs aus unvollständigen Verbrennungsprozessen fossiler

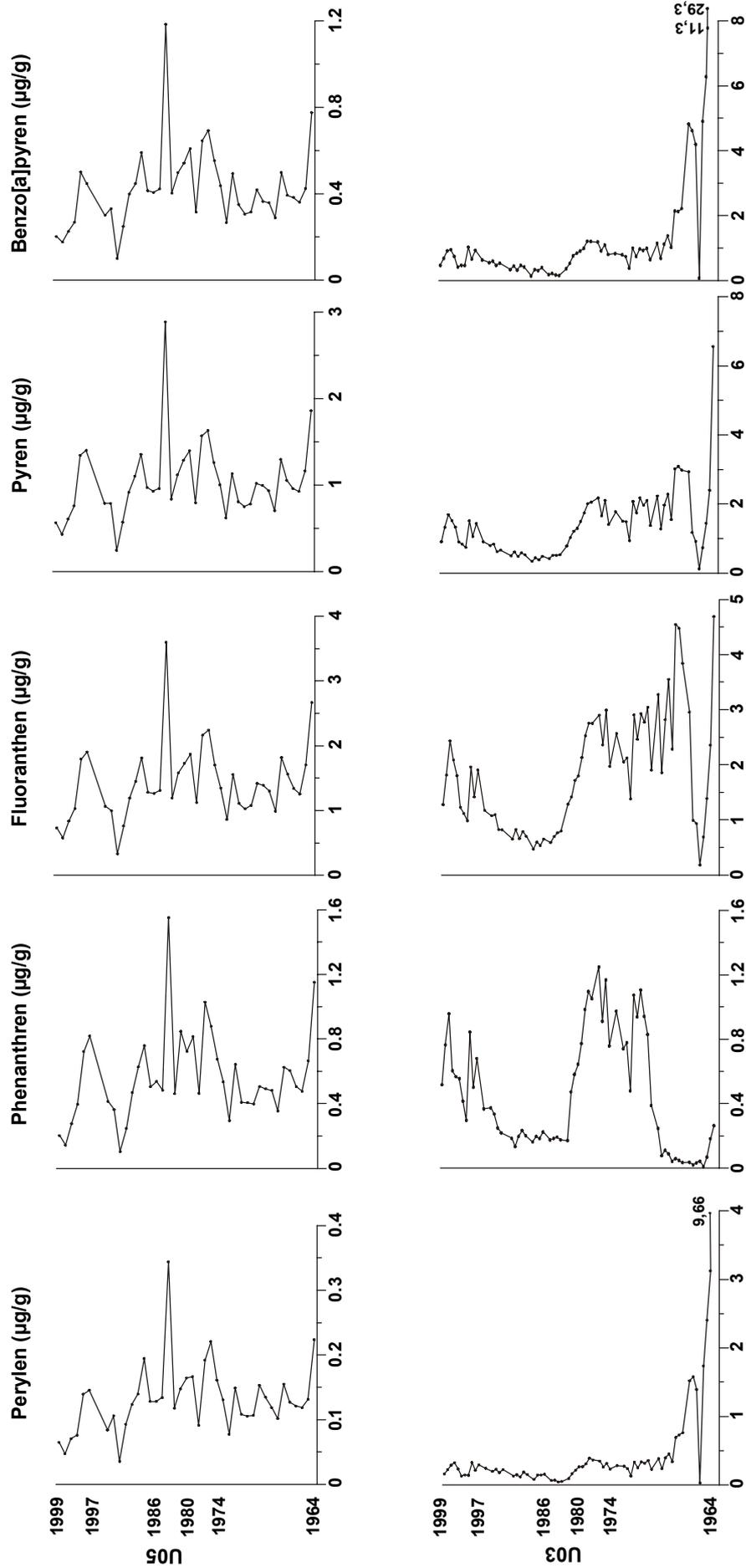


Abb. 49: Die Gegenüberstellung des Perylens zu ausgewählten PAKs aus Verbrennungsprozessen zeigt keine signifikanten Unterschiede im Konzentrationsverlauf gegen die Tiefe. Somit können überwiegend natürliche Quellen des Perylens in den Sedimenten der Talsperre ausgeschlossen werden.

Kohlenwasserstoffe (LAFLAMME, R.E. et al., 1978), aber auch Einträge durch Straßenabspülung und somit Rückstände von Reifenabrieb und Motoröl nachweisbar.

Zunächst wird Perylen im Hinblick auf die nicht eindeutig geklärte Genese gesondert betrachtet. Es ist sowohl in Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen nachgewiesen worden (DAVIES, I.W. et al., 1976), als auch als Bestandteil von Abgasen aus Verbrennungsmotoren (BLUMER, M. et al., 1977) und an Aerosole gebunden (LUNDE, G. et al., 1977). Ebenso sind natürliche Quellen des Perylens bekannt. Es entsteht als in situ Produkt bei biogenen Prozessen in aquatischen Sedimenten (GSCHWEND, P.A. et al., 1981; BUDZINSKI, H. et al., 1997) oder als Zwischenprodukt bei der Zersetzung von Terpenen oder Steroiden (LAFLAMME, R.E. et al., 1979; WAKEHAM, S.G. et al., 1980). In zahlreichen PAK-Studien an Sedimenten verschiedener Ablagerungsräume wurden die Konzentrationsschwankungen von PAKs aus Verbrennungsprozessen mit denen des Perylens verglichen (SILLIMANN, J.E. et al., 1998; GEVAO, B. et al., 1998; SILLIMANN, J.E. et al., 2001). Die Konzentrationsverläufe der PAKs sind in Abb. 49 von beiden Talsperrenkernen aufgeführt. Bei U05 zeigt sich zwischen Perylen und den ausgewählten, aus Verbrennungsprozessen entstandenen Substanzen keinerlei Unterschied im Tiefenplot. Alle PAKs weisen den gleichen deutlichen Anstieg Anfang der 1980er Jahre und einen Rückgang Anfang der 1990er Jahre auf. Bei U03 verhält es sich ähnlich wobei die Konzentration des Perylens auch am Kernende deutlich ansteigt. Ende der 1960er Jahre sowie Ende der 1970er Jahre wird jeweils ein Maximum erreicht. Einzige Ausnahme ist hier nur Phenanthren, dessen Konzentration am Kernende nicht zunimmt. Generell ist die Konzentration des Perylens sowohl bei U03 als auch bei U05 geringer, als die der anderen PAKs. In einigen vergleichbaren Studien wird ein signifikanter Konzentrationsrückgang des Perylens in oberflächennahen Sedimenten beschrieben (HEIT, M. et al., 1981; SILLIMANN, J.E. et al., 1998). Dies ist bei beiden Kernen nicht erkennbar. Somit kann in der Urftalsperre von einem dominant anthropogenen Eintrag des Perylens ausgegangen werden. An den Oberflächensedimenten des Einzugsgebietes konnte eine detaillierte Untersuchung der Eintragswege des Perylens nicht durchgeführt werden. Dennoch deuten einige Ergebnisse von Sedimenten der Urft- und Oleftalsperre auf eher natürliche Bildungsprozesse hin (JURASCHEK, N. 2002). Mögliche Ursache hierfür kann eine häufig auftretende Überlagerung der biogenen Perylen-Produktion durch pyrogenetische Quellen sein (GEVAO, B. et al., 1998).

Die quantitative Verteilung der PAKs verhält sich in den Kernen und im Einzugsgebiet der Talsperre nicht gleich. Die Reihenfolge der Schadstoffkonzentrationen bei U03 verhält

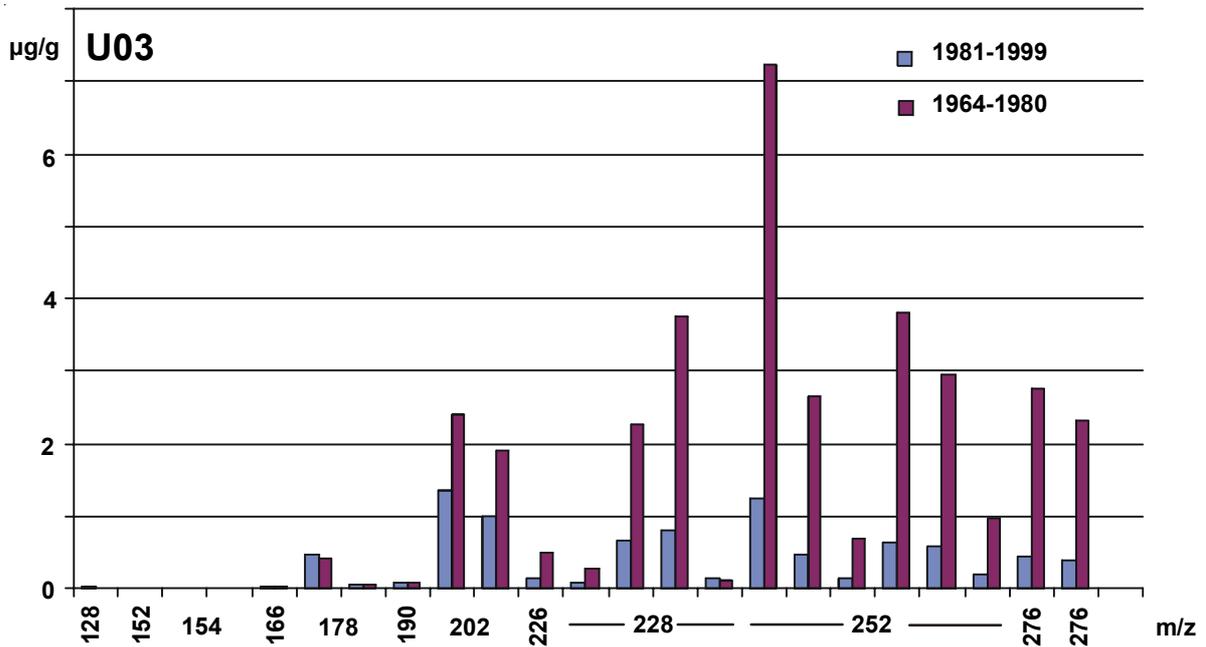


Abb. 50: Die Verteilung der PAK-Einzelsubstanzen bei U03 zeigt den unterschiedlichen Eintrag vor und nach 1980. In den älteren Sedimenten liegen höhere Konzentrationen von hochmolekularen Verbindungen vor, in den letzten 19 Jahren nimmt der Einfluss niedrig-molekularer PAKs zu.

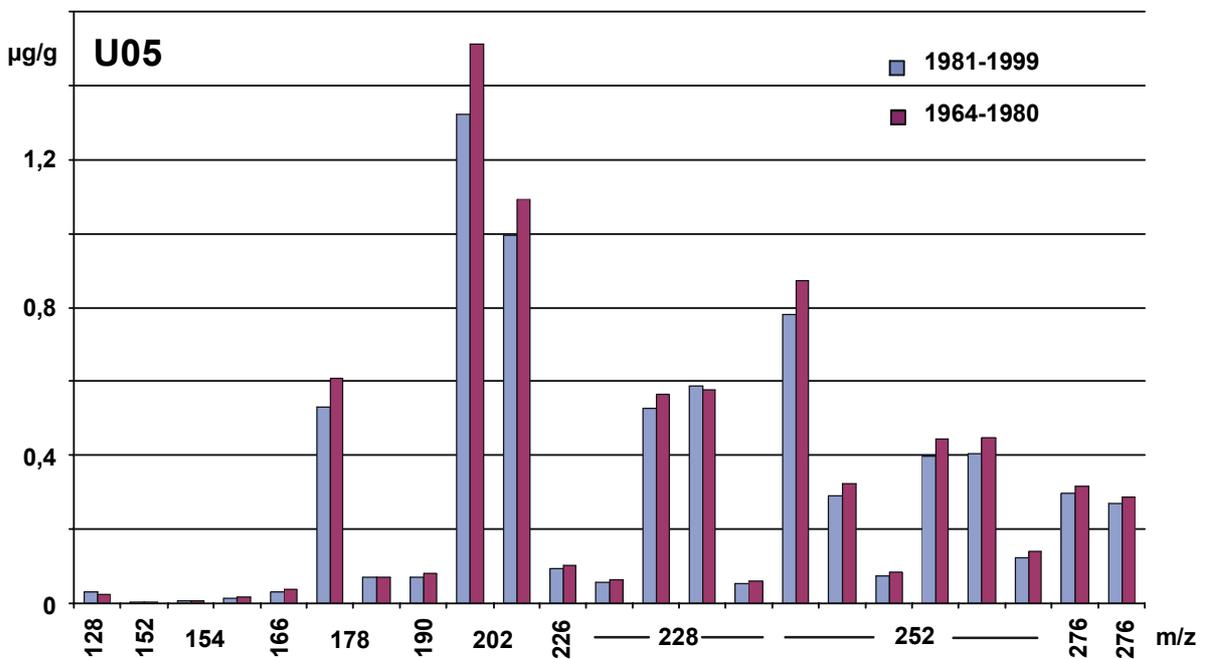


Abb. 51: Im Gegensatz zu U03 bleibt die Verteilung der PAK-Konzentrationen bei U05 über das gesamte Teufenprofil konstant.

sich über das gesamte Kernprofil wie folgt: $B[b]fl > Tri+Chr > B[e]py > FI$. Betrachtet man die Verteilung vor und nach 1980, stellt man allerdings Unterschiede im Eintrag fest. Vor 1980 liegen die höchsten Konzentrationen bei $B[b]fl > B[e]py > Tri+Chr > B[a]py$. Nach 1980 dominiert FI vor $B[b]fl$, Py und $Tri+Chr$ (Abb. 50 und 51). Im Gegensatz dazu liegen bei U05 sowohl vor als auch nach 1980 die höchsten Konzentrationen bei $FI > Py > B[b]fl > Ph$ und $Tri+Chr$. Dies entspricht der Reihenfolge der Ton/Silt-Fraktion bei stärker kontaminierten Proben des Einzugsgebietes (JURASCHEK, N. 2002). Die PAK-Konzentra-

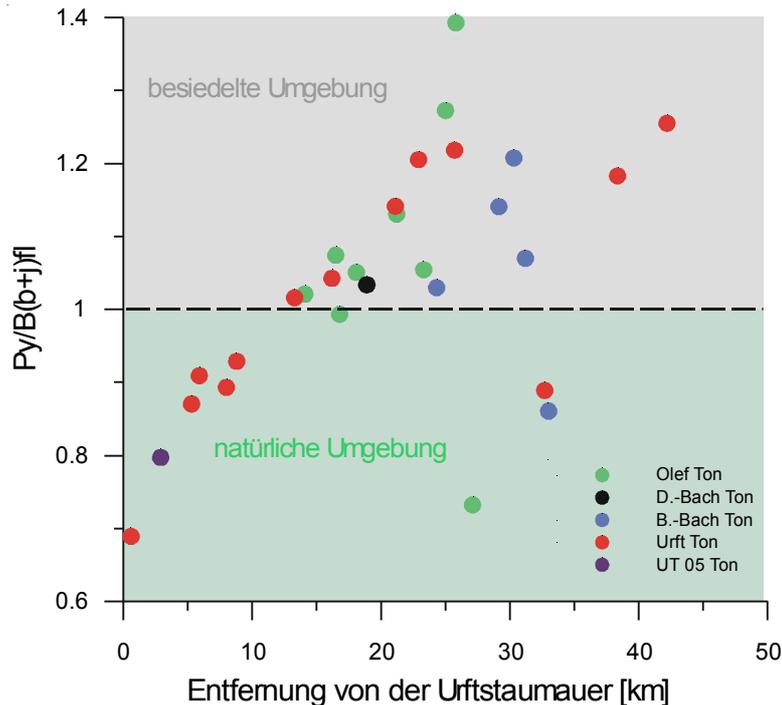


Abb. 52: Die Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen den PAKs mit den höchsten Konzentrationen im Einzugsgebiet im Vergleich zwischen ländlichen und besiedelten Gebieten.

tionen in den ländlichen, unbelasteten Gebieten sowie der Oberflächenproben der Talsperren hingegen zeigen folgende Reihenfolge: $FI > B[b+]fl > Py > Chr$ und werden zur Charakterisierung der PAK-Belastung als Hintergrundwert herangezogen. Das Verhältnis von Py zu $B[b+]fl$ eignet sich besonders gut zur Charakterisierung ländlich genutzter und industriell belasteter Gebiete (JURASCHEK, N. 2002, Abb. 52). Unter dieser Betrachtung ist U03 demnach nicht direkt belasteten oder unbelasteten Sedimenten zuzuordnen. Vergleichbare Studien zur Erstellung geochemischer Fingerabdrücke sind auch an europäischen Binnengewässern und in USA durchgeführt worden (KISS, G. et al., 1997; WALKER, W.J. et al., 1999). Die Ergebnisse sind aber selten direkt vergleichbar.

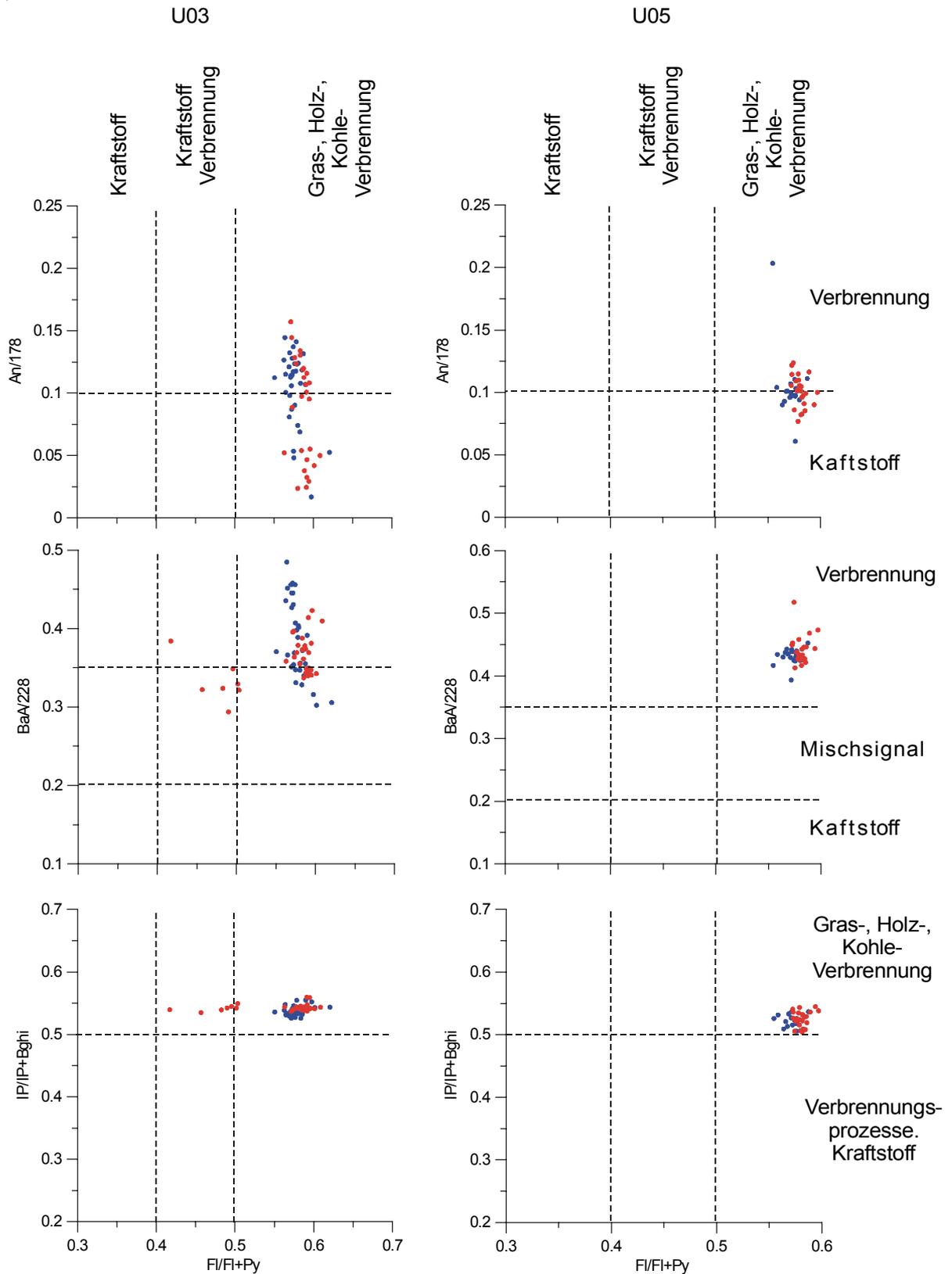


Abb. 53: Bestimmung der PAK-Kontaminationsquellen anhand ausgewählter Substanzen nach YUNKER, M.B. et al. (2002). Die roten Punkte zeigen den Zeitraum zwischen 1964 und 1980, die blauen Punkte zeigen das Kernintervall zwischen 1981 und 1999. Die Ergebnisse zeigen überwiegend PAK-Eintrag aus Verbrennungsprozessen und Erdöl. Während bei U05 kein nennenswerter Unterschied zwischen Proben vor 1980 und nach 1980 besteht, erkennt man bei U03 einen erhöhten Eintrag erdölbürtiger Schadstoffe zwischen 1964 und 1980.

Zur Identifikation der PAK-Quellen werden Ratios der Isomere gleicher Molekülmassen berechnet. Dadurch werden Fehler durch unterschiedliches Adsorptions- oder Abbauverhalten sowie Flüchtigkeit oder Wasserlöslichkeit weitgehend ausgeschlossen (YUNKER, M.B., et al., 1995; YUNKER, M.B. et al., 2002). Die in Abb. 53 dargestellten FI/FI+Py zu An/An+Ph und IP/IP+Bghi-Verhältnisse charakterisieren die Beziehung der instabilen zu den stabilen Isomeren gleicher Molekülmasse und lassen bei U03 eine Differenzierung der PAK-Quellen vor und nach 1980 zu. Die Schadstoffe in den Sedimenten können zwei Quellen zugeordnet werden: Kraftstoffe und fossile KWs einerseits und Gras, Holz, Kohle sowie Verbrennungsprozesse andererseits. Der Eintrag aus fossilen Kohlenwasserstoffen erfolgt hauptsächlich zwischen 1964 und 1981, in den jüngeren Sedimenten überwiegt der Anteil der PAKs aus unreifem organischem Material und Verbrennungsrückständen. Die Ergebnisse des Kerns U05 lassen nur im Verhältnis von An/An+Py einen Einfluss von PAKs aus Kraftstoffen oder äquivalenten Substanzen erkennen, die übrigen Ratios weisen nur auf Verbrennungsprozesse als Schadstoffquelle hin. Im Einzugsgebiet der Talsperre kann zusätzlich zwischen den verschiedenen Korn-größenfraktionen unterschieden werden (Abb. 54). Die Tone/Silte weisen höhere PAK-Belastungen durch

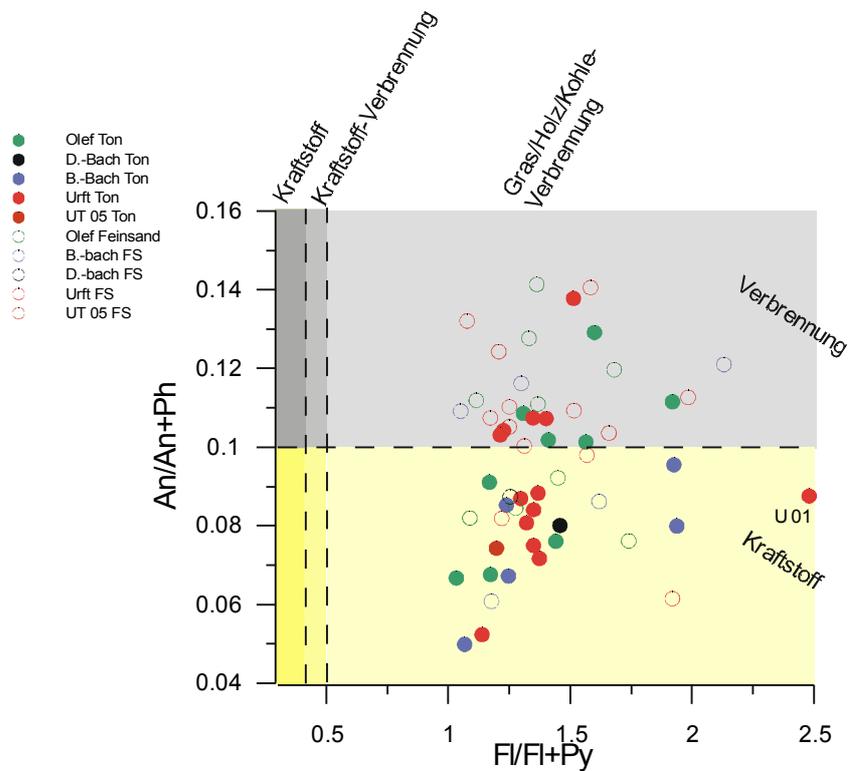


Abb. 54: Ergebnis des An/An+Ph zu FI/FI+Py-Verhältnisses im Einzugsgebiet der Talsperre (JURASCHEK, N., 2002). Es ist erkennbar, dass PAKs aus Pyrolyseprozessen vorwiegend an Feinsandpartikel gebunden sind.

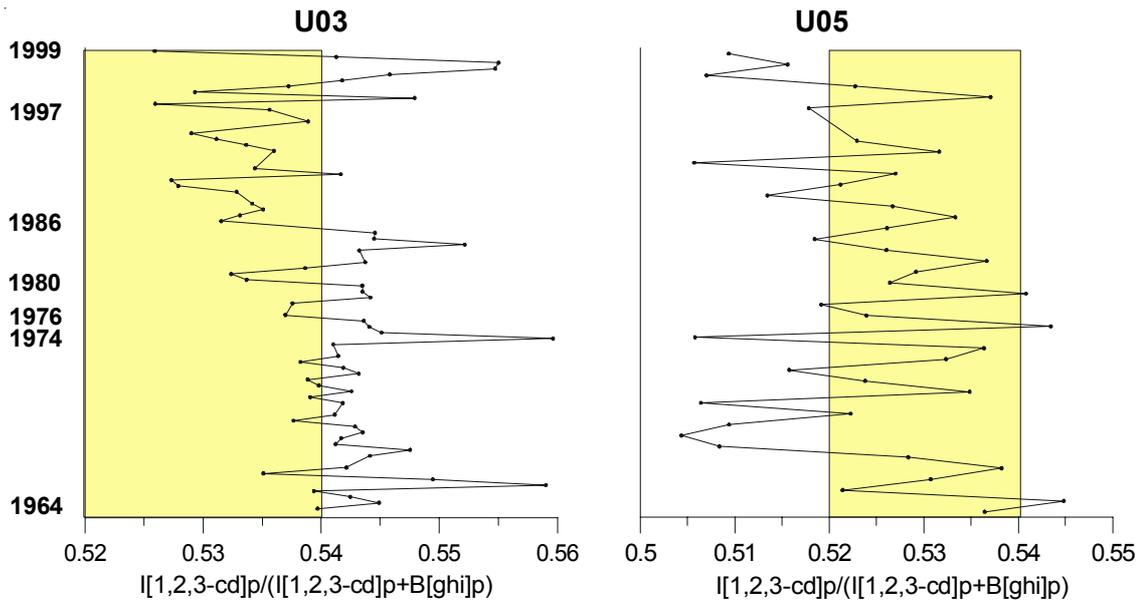


Abb. 55: Die Verhältnisse der beiden Isomere IP/(IP+Bghi) bei U03 weisen mit Werten zwischen 0,53 und 0,56 überwiegend auf PAK-Einträge aus diversen Verbrennungsprozessen (Holz, Kohle, Briketts u.ä.) hin. Der markierte Bereich entspricht dem Verhältnis von IP/(IP+Bghi) von Asphalt. Demnach nimmt die Kontamination durch PAKs aus Asphalterosion und Straßenabspülung innerhalb der letzten ca. 15 Jahre deutlich zu. Bei U05 ist dies aufgrund des höheren Anteils an grobkörnigen Sedimenten noch markanter. In diesem Kern liegt zudem ein Hinweis auf Eintrag von PAKs aus Kfz-Abgasen (0,51) vor. Kern U05 liegt zudem näher an der Verkehrsinfrastruktur, die durch Straßenabschwemmung PAKs in die Talsperre einträgt. U03 ist aufgrund des fehlenden Straßennetzes innerhalb des Talsperrengeländes weniger belastet.

Kraftstoffeintrag auf. Die aus Verbrennungsrückständen stammenden PAKs dagegen sind bevorzugt an die Feinsand-Fraktion gebunden (JURASCHEK, N., 2002), da sie an Rußpartikel der Pyrolyseprozesse adsorbiert werden (McCREADY, S. et al., 2000). Um eine möglichst detaillierte Differenzierung der Kontaminationsquellen zu erhalten, werden die Ergebnisse der Ratios mit Daten aus YUNKER, M.B. et al. (2002) verglichen. Demnach zeigen die Konzentrationsverhältnisse der beiden Isomere IP/IP+Bghi bei U03 mit Werten zwischen 0,53 und 0,56 überwiegend PAK-Einträge aus diversen Verbrennungsprozessen (Holz, Kohle, Briketts u.ä.). Der markierte Bereich (Abb. 55) entspricht dem Verhältnis von IP/IP+Bghi von Asphalt. Demnach nimmt die Kontamination durch PAKs durch Straßenabspülung innerhalb der letzten ca. 15 Jahre deutlich zu. Bei U05 ist dies aufgrund des höheren Anteils an grobkörnigen Sedimenten noch markanter. In diesem Kern spielt zudem der Eintrag von PAKs aus Kfz-Abgasen (0,51) eine Rolle. Im Einzugsgebiet liegen die Werte des IP/IP+Bghi-Verhältnisses wesentlich höher, zwischen 1,01 und 1,61 (JURASCHEK, N. 2002).

Die Herkunft des Phenanthrens kann mit Hilfe des Ratios $\Sigma\text{MPh}+\text{MA}/\text{Ph}$ (Abb. 56) bestimmt werden. Sinken die Werte unter 1, so stammt das Phenanthren aus Pyrolyseprozessen

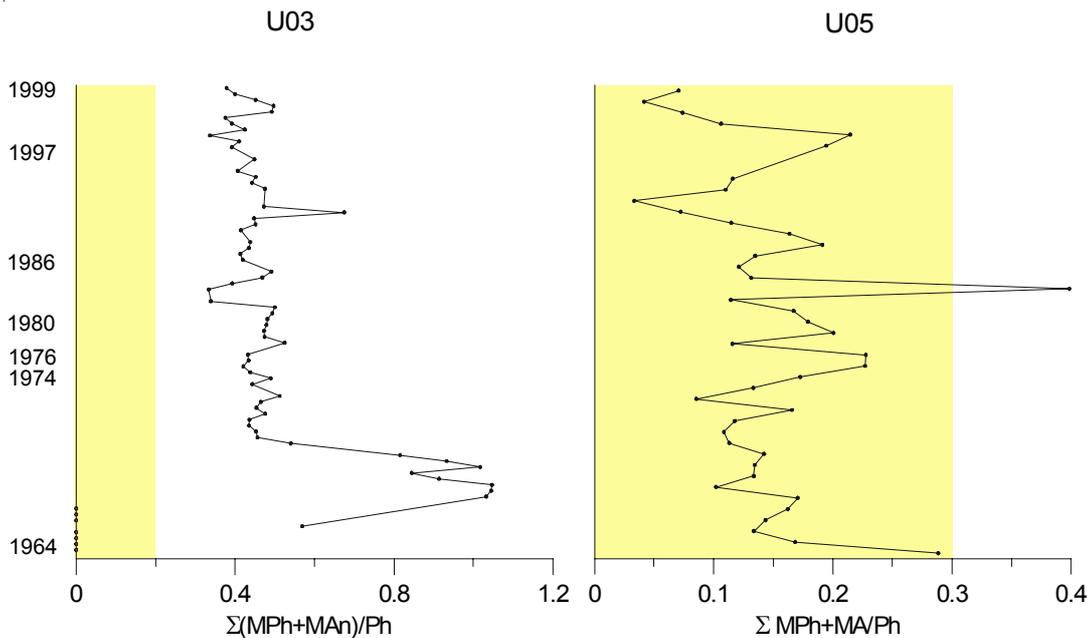


Abb. 56: Das Verhältnis der Summe der Methylphenanthrene+Methylantracen zu Phenanthren gibt Hinweise auf den Ursprung des Phenanthrens. Sinken die Werte unter 1, so stammt Phenanthren aus Pyrolyse-Prozessen. Auffällig ist, dass bei U03 die Ratios ausschließlich über 0,3 liegen, bei U05 aber darunter. Das bedeutet, dass in Kern U03 der Gehalt an alkylierten Verbindungen höher ist, als im Oberlauf der Talsperre.

(YOUNGBLOOD, W.W. et al., 1975; TAKADA, H. et al., 1991). Bei beiden Kernen liegen die Verhältnisse der methylierten Isomere zu Phenanthren deutlich unter 1. Auffällig ist, dass alle Proben des Kerns U05 im Oberlauf der Talsperre Verhältnisse unter 0,3 aufweisen, die Proben des Kerns U03 allerdings liegen alle darüber. Methylphenanthren dient hier als Indikator für Kontaminationen aus fossilen KWs. Das Verhältnis steigt mit abnehmender Kontamination (GOGOU, A. et al., 1996). Demnach ist auch dieser Ratio ein Indikator für die stärkere Belastung der Sedimente des Kerns U05 aufgrund der Nähe zur Infrastruktur des Einzugsgebietes, während der Bereich der Talsperre, aus dem U03 entnommen ist, deutlich weniger verkehrsbürtige Schadstoffe sowie Rückstände aus Straßenabspülung aufweist. Eine Anreicherung der MPh an die Sandfraktion, wie sie z.B. in Küstensedimenten gefunden wurden (PRAHL, F.G. et al., 1983), können hier nicht bestätigt werden. Beide Kerne zeigen keine Korrelation zwischen Korngröße und MPh-Gehalt. Daher kann hier nicht auf eine daraus resultierende weitere Schadstoffquelle im Kernbereich U05 geschlossen werden.

Der Ratio $\text{Ph}/\text{An} < 10$ weist ebenfalls auf anthropogenen Eintrag des Phenanthrens hin (Abb. 58).

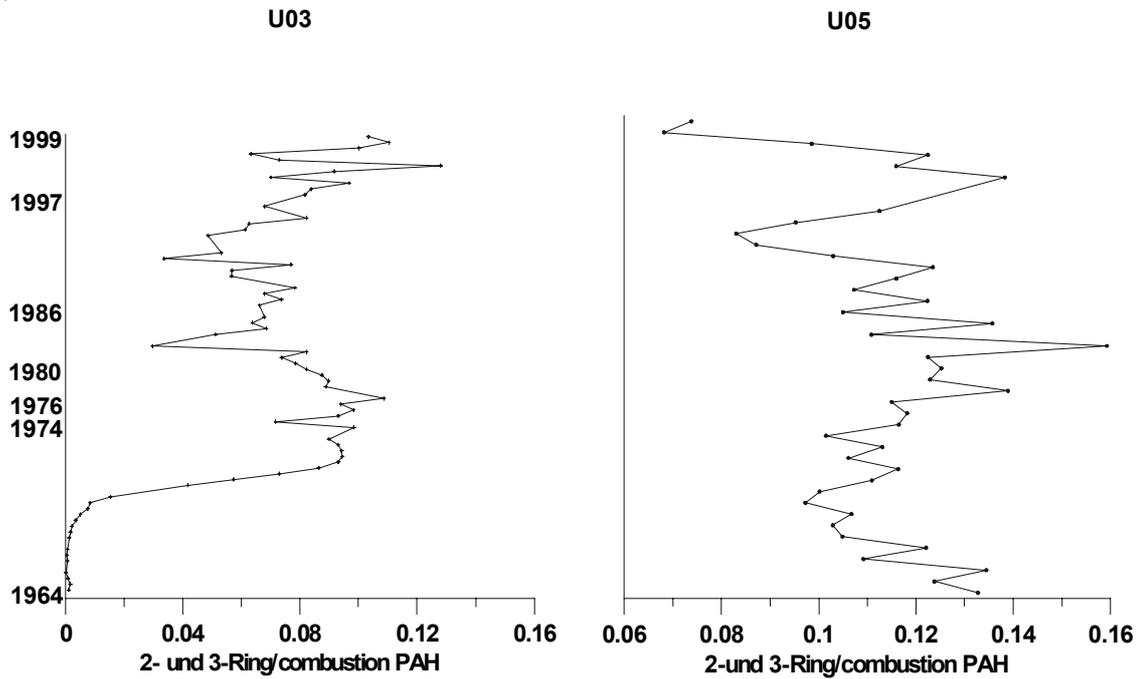


Abb. 57: Gegenüberstellung des Verhältnisses von 2- und 3-Ring PAKs gegen PAKs aus Verbrennungsprozessen (4- und 5-Ring PAKs) bei den Kernen der Urftalsperre. Auffällig sind die niedrigen Werte bei Kern U03 in den älteren Sedimenten. Dies bedeutet vermehrten Eintrag der höhermolekularen Verbindungen bis Mitte der 1970er Jahre. Dieser Trend ist allerdings bei U05 nicht zu erkennen. Generell ist bei den Sedimenten dieses Kernes eine Dominanz der niedrigmolekularen PAKs erkennbar, da das Verhältnis über das gesamte Kernprofil deutlich höhere Werte annimmt.

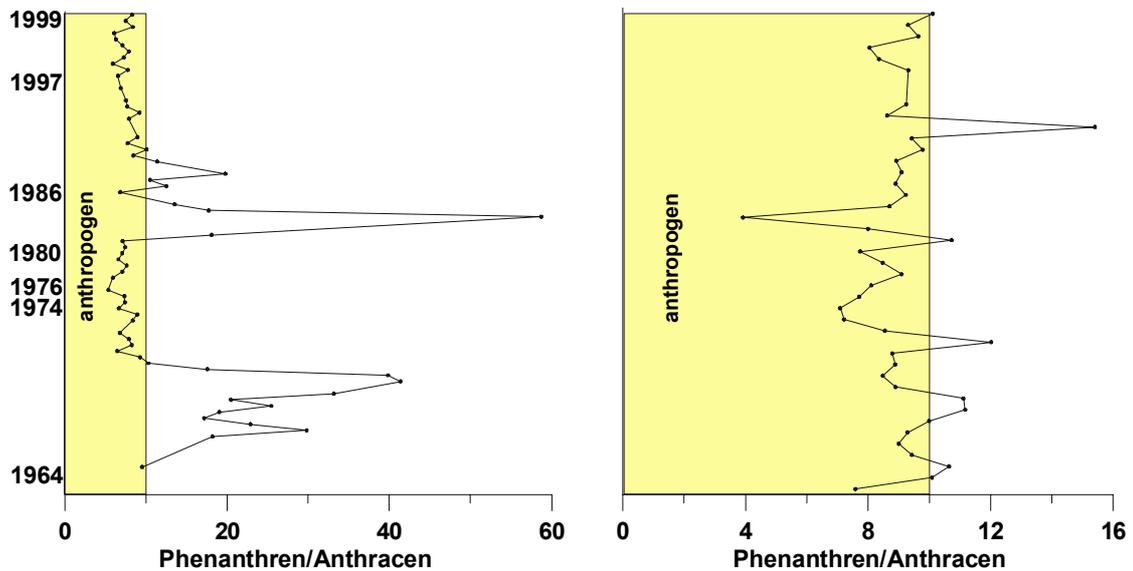


Abb. 58: Das Verhältnis von Phenanthren zu Anthracen gibt Aufschluss über die Eintragsquellen der PAKs. Phenanthren ist ein Bestandteil von Ölen, Anthracen von Kohlen. Liegen die Werte über 10, überwiegen natürliche Quellen aus der Erosion von OM-haltigen Gesteinen. Beide Kerne geben demnach eindeutig Hinweise auf anthropogenen Ursprung der PAKs.

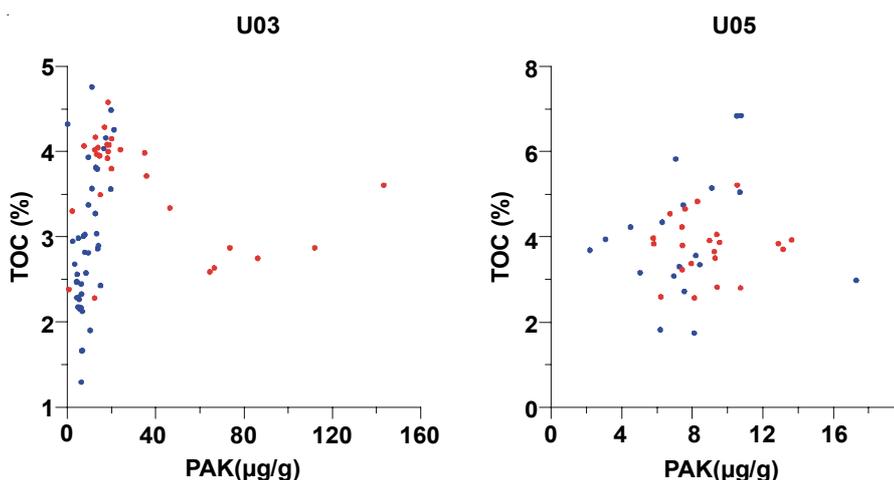


Abb. 59: Dargestellt ist die Beziehung zwischen TOC-Gehalt und PAK-Gehalt. Bei U03 ist deutlich zu erkennen, dass der TOC-Gehalt vor 1980 bei schwankenden PAK-Gehalten relativ konstant bleibt, seit 1980 verhält es sich umgekehrt. Dies bedeutet, dass die höchsten Schadstoffkonzentrationen der älteren Sedimente nicht nur an den TOC-Gehalt gebunden waren. Bei U05 ist das Verhältnis sowohl zwischen Schadstoffen und TOC-Gehalt als auch zwischen beiden Kernintervallen weitgehend ausgeglichen.

Eine weitere beachtliche Quelle der PAKs können industrielle Abwässer sein. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen Eutrophierung und Kontamination durch organische und anorganische Schadstoffe eines Sees (MATSUI, S. et al., 1995). In Abb. 59 und 60 ist das Verhältnis zwischen TOC und PAK-Gehalt der beiden Kerne dargestellt. Auch hier ist bei U03 wieder ein unterschiedliches Verhalten der Substanzen vor und nach 1980 zu erkennen. Vor 1980 bleibt der TOC-Gehalt relativ zum PAK-Gehalt konstant. Seit 1980 ist der Kohlenwasserstoff-Eintrag deutlich niedriger und weniger variabel, dagegen weisen die TOC-Gehalte deutlich höhere Schwankungen auf. Dies deutet auf verschiedene Quellen der PAKs Ende der 1960er Jahre hin. Ein ausgeglichenes Verhältnis ist in Kern U05 erkennbar. Im Einzugsgebiet kann keine Korrelation zwischen Korngröße, PAK- und TOC-Gehalt festgestellt werden (JURASCHEK, N. 2002).

Die Ergebnisse der PAK-Analytik an den Sedimentkernen lassen einen stetigen Rückgang der Belastung innerhalb der letzten 40 Jahre erkennen und geben zudem Hinweise auf die Empfindlichkeit des Ökosystems auf sich verändernde Umwelteinflüsse. Diese Beobachtungen sind auch in anderen Studien gemacht worden (GSCHWEND, P.A. et al., 1981, JONES, K.C. et al., 1989; YUNKER, M. B. et al., 1995a; YUNKER, M. B. et al., 1999) In den Jahren 1971, 1976 und 1983 ist jeweils ein markanter Konzentrationsrückgang der untersuchten Schadstoffe erkennbar (Abb. 23 und 24). Dabei kann zwischen räumlich sehr begrenzten und überregionalen Ursachen differenziert werden. Die Schließung der Metallhütte in Kall im September 1971 hat beispielsweise für die direkte Umgebung der

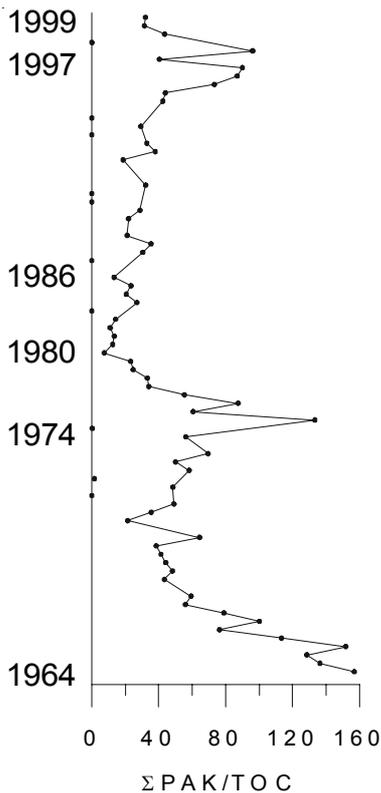


Abb. 60: Die Darstellung des PAK/TOC-Ratios zeigt den kumulativen Schadstoffeintrag Mitte und Ende der 1960er Jahre. Der Anstieg zwischen den Sandlagen bei 1975 ist dagegen auf den geringen TOC-Gehalt zurückzuführen. Dies könnte ebenfalls in der Groblage bei 1997 der Fall sein.

Industrieanlage eine unmittelbare Verbesserung der Luftemissionswerte zur Folge. Der in Deutschland beginnende Konjunkturwandel 1976 in der metallverarbeitenden Industrie bedingt die Verminderung des Eintrags von PAKs aus Verbrennungsprozessen um rund 90 % (Abb. 24 und 57). Zudem bewirkte das europaweite Wasserschutzprojekt 1976 einen gezielten Ausbau kommunaler Kläranlagen und eine flächendeckende Kanalisation sowie zugehöriger Hausanschlüsse. Seit Ende der 1990er Jahre werden zunehmend Studien zur Erfassung der Gewässerqualitäten erstellt, um die Resultate der Umsetzung des 1976 verabschiedeten Umweltschutzprogramms zu erhalten (BIRCH, G.F. et al., 1999). Im Einzugsgebiet der Urfttalsperre ist bereits zwei bis drei Jahre nach diesem Erlass ein Rückgang des Eintrags niedrigmolekularer PAKs um ca. 80 % zu verzeichnen (JURASCHEK, N. 2002), vergleichbar mit der Verminderung des Stickstoff und Phosphor-Eintrags (Abb. 38a und b). Ähnlich wie bei den PCBs ist auch in dieser Schadstoffgruppe ein direkter Zusammenhang zwischen Umweltschutzmaßnahmen bzw. Schließung von Industrieanlagen und

Rückgang der Konzentrationen in den Sedimenten zu erkennen. Mit Ausnahme der extrem hohen PAK-Gehalte ist generell ein niedrigeres Schadstoffpotential zwischen 1980 und 1999 im Gegensatz zu den älteren Sedimenten zu verzeichnen. Somit ist dieser allgemein festgestellte Trend auch in den PAK-Gehalten ersichtlich und ist vergleichbar mit Ergebnissen anderer Studien in UK und USA (VAN METRE, P.C. et al., 2000). Schwierig zu deuten ist allerdings der Anstieg der Schadstoffkonzentrationen innerhalb der letzten ca. fünf Jahre. Allein Biodegradationsprozesse unter anoxischen Bedingungen in den älteren Sedimenten können aufgrund der Persistenz der PAKs nicht die Ursache sein (JOHNSON, K., 1998). Die erhöhten Konzentrationen beruhen auf dem Anstieg von Naphthalin, Fluoren, Anthracen und Phenanthren, die maßgebliche Bestandteile der Abgase von Verbrennungsmotoren sind (KHALILI, N.R. et al., 1995). Dies könnte ein Hinweis auf zunehmenden Individualverkehr in ländlichen Gebieten sein.

Polychlorierte Biphenyle

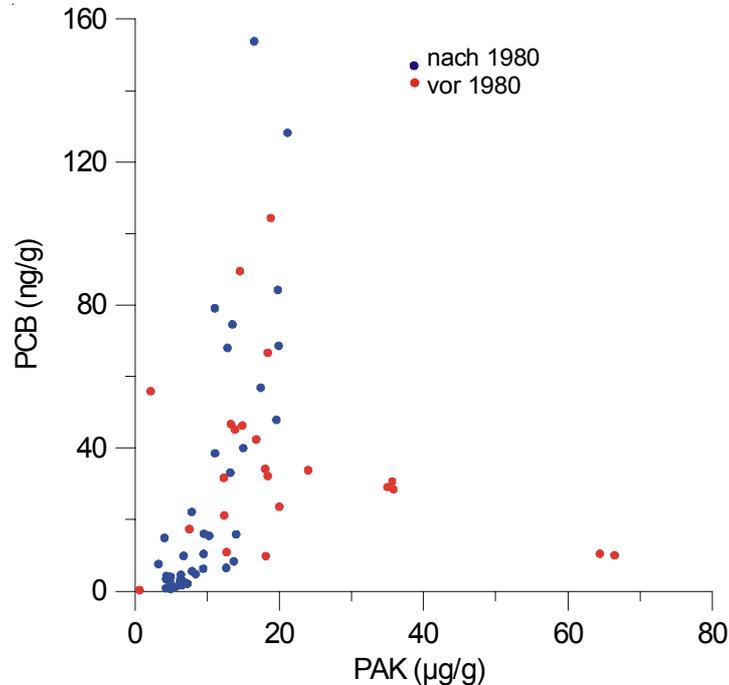


Abb.: 61: Gegenüberstellung der PCBs und PAKs bei U03. Man kann einen rückläufigen Trend des Eintrags erkennen, sowie die besonders hohen PAK-Konzentrationen Anfang der 1960er Jahre. Ebenso deutlich zu sehen ist der zeitlich beachtlich frühere Rückgang der PAK-Konzentration gegenüber der PCB-Konzentration.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) zählen zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen. 1929 wurden PCBs zum ersten Mal technisch hergestellt und aufgrund ihrer Eigenschaften, wie geringe Wärmeleitfähigkeit, gute Alterungs- und Temperaturbeständigkeit, sowie eine geringe Entflammbarkeit, vielfach eingesetzt. Die Verwendung in offenen Systemen, wie Schmierstoffe, Zusatzstoffe für Weichmacher, Lacke, Farben, Kunststoffe und Wachse, in Ölen für die Metallverarbeitung, Gastrubinen oder Vakuumpumpen, als Flammenschutzmittel, als Träger für Insektizide und Pestizide und sogar als Zusatz in Textilien bedingte die heutige weite Verbreitung der PCBs. Bereits Mitte der 60er Jahre wurde die hohe Giftigkeit und die Umweltproblematik erkannt (Umweltlexikon der Katalyse, 1993). Nach dem wohl schlimmsten Unfall 1968 in Japan, bei dem PCBs aus einer Kühlanlage Reisöl

kontaminierten, welches in den Handel gelangte und etwa 2.000 Menschen vergiftete, wurde verstärkt über eine Alternative nachgedacht.

Zwischen 1964 und 1980 steigt die PCB-Konzentration in den Sedimenten stetig und deutlich an, ein Zeichen für die Vielfalt der Verwendungsmöglichkeiten der Schadstoffe. Abbildung 61 zeigt die Gegenüberstellung des PCB- gegen den PAK-Gehalt. Man kann auch hier, wie im Teufenplot (Abb. 25) erkennen, dass die Konzentration der PCBs deutlich später zurück geht, als die der PAKs. Nach Erkenntnis des hohen Gefährdungspotentials wurden die PCBs 1976 in offenen Systemen verboten und durften nur noch in Transformatoren, Wärmetauscheranlagen und in Hydraulikölen im Untertagebau eingesetzt werden. 1983 wurde die Produktion von PCBs in der Bundesrepublik eingestellt, 1989 die Anwendung verboten. Allerdings existieren einige Übergangsfristen bis einschließlich ins Jahr 2000 (Umweltbundesamt, 1998; Schadstoffberatung, 2001). Die Entsorgung der polychlorierten Biphenyle stellt ein weiteres Problem dar, da sie problematisch und teuer ist. Eine besondere Gefahr birgt z.B. die Entstehung von Dioxinen bei der Müllverbrennung.

PCBs stellen aufgrund der vielseitigen Verwendung ein ubiquitäres Umweltproblem dar. In letzter Zeit sind sie besonders als Innenraumschadstoffe aufgefallen (Fugendichtungen, Weichmacher in PVC) Die akute Toxizität ist eher gering einzuschätzen. Allerdings ist die Anreicherung in der Nahrungskette Verursacher chronischer Krankheiten im menschlichen Organismus. PCBs gelten als karzinogen und möglicherweise immuno- und neurotoxisch. Sie reichern sich vor allem dauerhaft im Fettgewebe an. Auch hier stellen die höher chlorierten Verbindungen durch ihre längere Verweildauer im Körper die größte Belastung dar. Durch die extrem schlechten biologischen Abbaueigenschaften ist eine rasche Erholung der Umwelt von diesen Stoffen in stark kontaminierten Gebieten nicht zu erwarten.

PCBs gehören zu den stabilsten organischen Verbindungen und deren Stabilität steigt mit der Anzahl der Chloratome. Insgesamt entstehen durch den Ersatz der Wasserstoffatome des Biphenyls durch Chloratome 209 verschiedene Kongenere. Die Nachweis der PCBs in den Sedimenten der Urftalsperre erfolgt in Anlehnung an die Standardsubstanz Aroclor. In den untersuchten Sedimenten ist eine unmittelbare und sehr deutliche Reaktion auf die Reduzierung der Verwendung bzw. auf das Einstellen der Produktion bei 39 cm Teufe, also ca. 1980 zu erkennen.

6.3 Anorganische Schadstoffe

Die Differenzierung von geogenem Hintergrund und anthropogener Belastung ist im Einzugsgebiet der Urftalsperre bei der Diskussion anorganischer Schadstoffe von Bedeutung. Durch Erstellen einer Lagerstättenkarte (JURASCHEK, N., 2002) können die Punktquellen im Bereich von Erzgängen identifiziert werden. Da die erhöhten Metallgehalte an Probennahmepunkten des Einzugsgebietes direkt zugeordnet werden können, kann auf komplexe Berechnungsmethoden (MATSCHULLAT, J., et al. 1999) verzichtet werden. Die unterschiedlichen Elementgehalte in den Sand- und Ton/Silt-Lagen des Kerns U03 stellen die verschiedenen Bindungseigenschaften an unterschiedliche Korngrößen heraus. Im Vergleich mit den Ergebnissen der sedimentologischen Analysen aus dem Einzugsgebiet (JURASCHEK, N., 2002) treffen die Beobachtungen nicht gleichermaßen auf Fließgewässer- und Talsperrensedimente zu (VAN METRE, P.C. et al., 1996; JURASCHEK, N., 2002). Eine mögliche Ursache liegt in den bereits erwähnten unterschiedlichen Beprobungsmethoden. Zudem ist es offensichtlich nicht möglich, die geochemischen Verhältnisse von Fließgewässersedimenten auf lakustrine Ablagerungsräume zu übertragen. Vielmehr beeinflussen hier die veränderten und ständig wechselnden Transportprozesse und -bedingungen die Adsorption der Schadstoffe auf andere Weise. In der Urftalsperre steigen die Hautgruppenelemente in den Sandlagen deutlich an und zeigen in den Ton/Silt-Ablagerungen überwiegend geringe Konzentrationsschwankungen (Abb. 34). Die einzige Ausnahme bildet Aluminium, hier ist eine inverse Relation (FÖRSTNER, U. et al., 1974a; KREIN, A. et al., 2000; SUTHERLAND, R.A., 2000) zu erkennen. Im Einzugsgebiet tritt diese neben Aluminium auch bei den Elementen Zirkon, Titan und Kalium auf. Einige Nebengruppenelemente der Talsperre zeigen inverse Relationen (Sc, Zn), hauptsächlich aber steigen die Elementgehalte mit steigender Korngröße. Die korngößenabhängige Untersuchung der ICP-OES-Analytik zeigt deutlich niedrigere Gehalte von As und Cd in den Sandfraktionen bei den Niedrigwasserständen 1974, 1976 und 1997 gegenüber den Tonen/Silten (Abb. 33).

Die Atmosphäre und Fließgewässer stellen die beiden Haupteintragsquellen für Schwermetalle dar (ALLOWAY, B.J. et al., 1993; WEDEPOHL, K.H., 1984). Neben Windrichtung und -stärke spielen Lufttemperatur und die Beschaffenheit der Geländeoberflächen eine bedeutende Rolle bei der Schadstoffanreicherung. Die verschiedenen Bindungsformen der Metalle an Aerosole oder Sedimentpartikel können Aufschluss über die Eintragsquellen und -wege der Schadstoffe geben. In den Fließgewässersedimenten wird zwischen

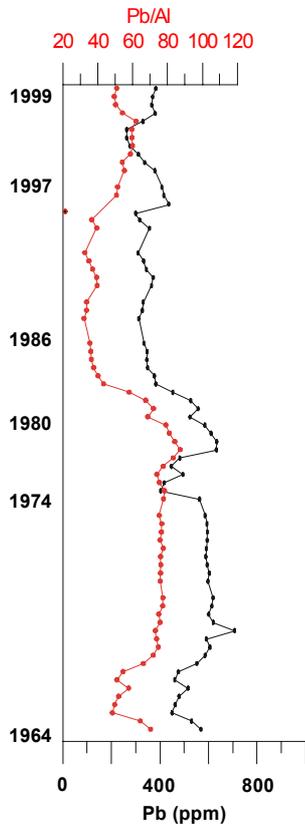


Abb. 62a: Die Blei- und Blei-Aluminium-Gehalte im Tiefenprofil des Korns U03 zeigen in den älteren Sedimenten zwischen 1964 und 1980 deutlich höhere Werte als in den rezenten Oberflächenproben der Zuflüsse. Nach 1980 sinken sie auf vergleichbare Werte von ca. 300 ppm Pb. Gegenüber dem Richtwert von UT05 ist in den jüngeren Sedimenten dennoch eine dreifach höhere Belastung zu erkennen. Die Normierung auf Aluminium zeigt eine ähnliche Verteilung. Demnach kann der Rückgang der Pb-Konzentration bei 1983 auf die Reduzierung des Blei-Anteils im Benzin seit 1976 zurückzuführen sein sowie auf die Reduzierung der zulässigen Emissionen für Kraftwerke und Großfeuerungsanlagen.

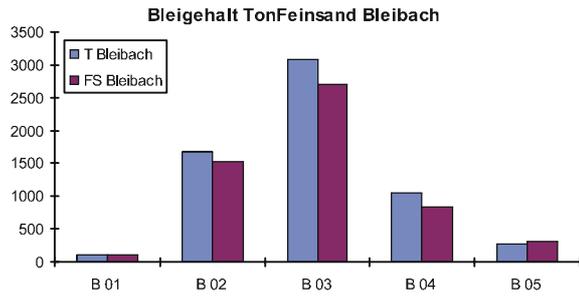


Abb. 62b: Die Blei- und Blei-Aluminium-Gehalte des Bleibaches liegen im Vergleich zu den übrigen Proben des Einzugsgebietes aufgrund der geogenen Hintergrundbelastung sehr hoch. Es ist keine bevorzugte Anreicherung des Schwermetalls an eine bestimmte Korngrößenfraktion zu verzeichnen. Der Blei- und Blei-Aluminium-Gehalt der Probe B01 definiert die Hintergrundbelastung des Einzugsgebietes.

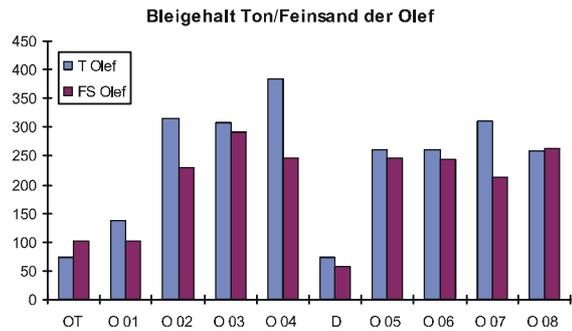


Abb. 62c: Die Blei- und Blei-Aluminium-Gehalte der Olef sind vergleichbar mit denen der Urft und des Korns U03 der Urfttalsperre. Die Blei- und Blei-Aluminium-Gehalte liegen in der Tonfraktion etwas höher als im Feinsand.

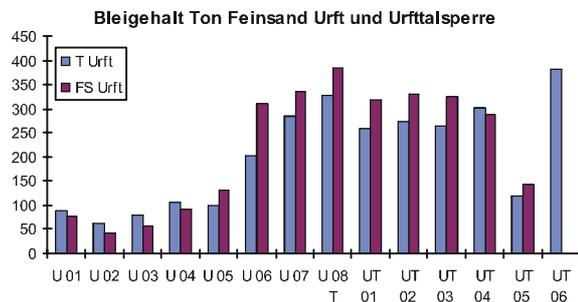


Abb. 62d: Auffällig ist hier die zunehmende Anreicherung des Schwermetalls mit Entfernung von der Quelle sowie an die Feinsand-Fraktion im Flussverlauf bis zur Staumauer. Die Proben U02 und UT05 werden als Richtwert der geogenen Belastung herangezogen.

punktuellen (Straßenabspülung, Kläranlagen, Lagerstätten) und diffusen Quellen (Böden) unterschieden (JURASCHEK, N., 2002). In der Talsperre spielt der Eintrag durch Niederschläge neben der Verwitterung eine bedeutende Rolle. Mn, Co, Cr, Ni, V, As, Cd, Cu, Mo, Zn, Pb und Hg werden hauptsächlich durch Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen. Die Transportmengen übersteigen z. T. um ein Vielfaches die der Flüsse, bei Hg und Pb liegt aufgrund der Löslichkeit in Regenwasser der Faktor zwischen 110 und 790 (WEDEPOHL, K.H., 1984). Diese Tatsache begründet die unterschiedlichen Verteilungsmuster der untersuchten Metalle in den Fließgewässern und der Talsperre. Der Anstieg der Schwermetallgehalte im Verlauf der Zuflüsse setzt sich in der Talsperre fort und bestätigt somit den Charakter der Sedimente als Schadstoffarchiv.

Blei wird aufgrund seiner langjährigen Verwendung als Kraftstoff-Additiv (Tetra-Ethylblei) gesondert betrachtet. Zusätzlich zur Quantifizierung des Gesamt-Bleigehaltes (Abb. 62a – d) werden durch Analytik der Isotopenzusammensetzung die Verursacher von Bleikontaminationen identifiziert. Somit lassen sich geogene von anthropogenen Quellen, vor allem Straßenverkehr, unterscheiden (CHIARADIA, M. et al., 1997). Im Teufenplot zeigen die Pb-Gehalte seit ca. 1983 einen deutlichen Rückgang. Zu diesem Zeitpunkt trat, zusätzlich zu den Reglementierungen der Bleimenge als Kraftstoffadditiv 1971 und 1976 ein Bundesimmissionsschutzgesetz für Kraftwerke und Großfeuerungsanlagen in Kraft. Ab diesem Zeitpunkt sinkt der Pb-Gehalt deutlich, nimmt allerdings gegen Ende der 1990er Jahre wieder zu. Eventuell steht dies mit der stetigen Zunahme des Individualverkehrs in Zusammenhang.

Die Ergebnisse der Isotopenanalysen ausgewählter Einzelproben des Kerns U03 der Urftalsperre, sowie einigen Proben des Einzugsgebietes ergeben eine Isotopensignatur des $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ von 1,17 bis 1,18 (Abb. 66; Tab. 9). Die Ergebnisse im Einzugsgebiet sind ähnlich, unabhängig vom Gesamtbleigehalt (Abb. 62a). Der Wert für in Deutschland verwendete Bleiadditive im Kraftstoff liegt zwischen 1,04 und bei 1,10, für den geogenen Hintergrund wird hier ein Wert von 1,2 angenommen (KRAUSE, P. et al., 1993; GROUSSET, F.E. et al., 1994). Die Werte ergeben ein Mischsignal aus Müllverbrennungsanlagen, Bleiverhüttung und Kohle der EU (GROUSSET, F.E. et al., 1994). Vermutlich spielt der lokale Hintergrund eine bedeutende Rolle bei der Dateninterpretation. Dies wird auch bei der Berechnung des Benzinblei-Anteils mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Modells deutlich. Es ist ebenso schwierig, anhand eines Modells die Gehalte des Benzin-Bleis (b) und des geogenen Bleis (g) mit Hilfe des Gesamtbleigehaltes der Probe (p) zu berechnen (Isotopensignaturen nach KRAUSE, P. et al., 1993; VEYSSEYRE, A.M. et al., 2001):

$$b+g=1$$

$$\left(\frac{206}{207}\right)_p = b * \left(\frac{206}{207}\right)_b + g * \left(\frac{206}{207}\right)_g$$

$$b = \frac{\left(\frac{206}{207}\right)_p - \left(\frac{206}{207}\right)_g}{\left(\frac{206}{207}\right)_b - \left(\frac{206}{207}\right)_g} \quad \text{und } g=1-b$$

geogenes Blei: $^{206/207}\text{Pb} = 1,2$

Benzin-Blei: $^{206/207}\text{Pb} = 1,1$

Nach Multiplikation mit der Gesamtbleimenge der Probe $[\text{Pb}_p]$ erhält man die Absolutkonzentrationen:

$$\text{Pb}_b = b * \text{Pb}_p \quad \text{und}$$

$$\text{Pb}_g = g * \text{Pb}_p$$

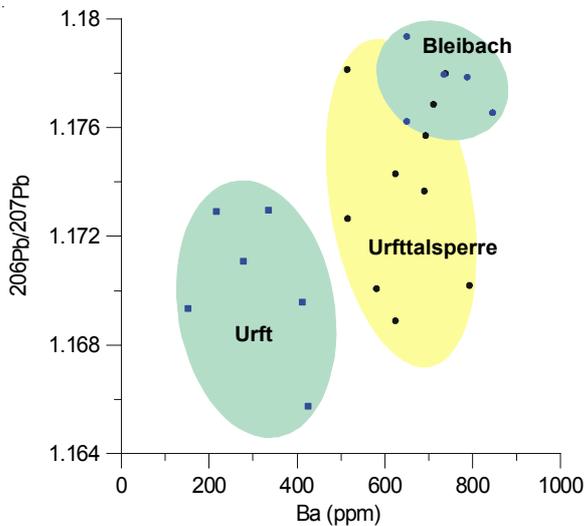


Abb. 63: Die Abbildung zeigt die verschiedenen Quellen des Bleis im Einzugsgebiet auf. Im Bleibach liegen die Isotopensignale hoch bei hohen Ba-Gehalten. In der Urfttalsperre zeigt sich ein Mischsignal aus Bleibach und Eintrag der übrigen Zuflüsse, vertreten durch die Urft, die die niedrigsten Isotopenwerte aufzeigt. Bleibach und Urft weisen weder gleiche Ba-Gehalte, noch Ähnlichkeit in der Pb-Isotopie auf.

In Abb. 65 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist eindeutig, dass das Modell für die Differenzierung der Schadstoffquellen unzureichend ist. Neben der geringen Proben-dichte, die sicherlich auch zu einer mangelhaften Interpretation beiträgt, ist gerade am Beispiel Bleibach mit seiner bekannten hohen geogenen Hintergrundbelastung eine eindeutige Korrelation der Benzinblei-Gehalte und des geogenen Bleis zu erkennen. Damit kann dieses Modell zur Quelledifferenzierung ausgeschlossen werden. Ähnliche Probleme sind auch bei der Isotopenuntersuchung der Sedimente der Ruhrtalsperren aufgetreten (REGIER, A., 2002). In Abb. 66 ist der Ratio von $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

gegen einige Referenzproben des Kerns U03 sowie gegen den Flussverlauf des Bleibachs und der Urft aufgetragen. Man erkennt einen deutlichen Unterschied in der Isotopen-

signatur der Proben des Bleibachs, die wenig Variabilität zeigen, gegenüber denen der Urft. Hier ist ein stetiger Anstieg des Verhältnisses von ländlichen Gebieten im Oberlauf (U03) zu besiedelten Gebieten mit ausgeprägter Infrastruktur im Mündungsbereich (U08) zu verzeichnen. Die wenigen Proben der Talsperre lassen einen Trend erkennen, der

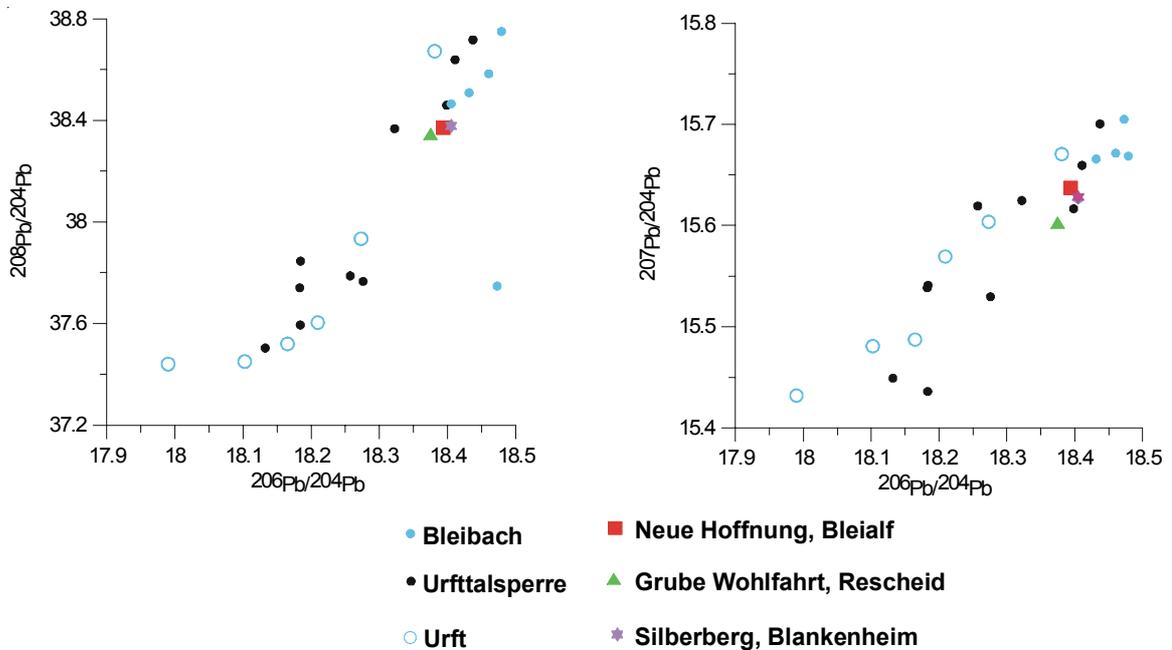


Abb. 64: Die Blei-Isotopendiagramme zeigen den Bezug zwischen Talsperre und Einzugsgebiet sowie von drei Lagerstätten in der Umgebung. Die Lagerstättensignaturen sind der Literatur entnommen (KRAHN, L. et.al, 1996).

sich mit der Umweltschutzgesetzgebung zur Reduktion der Bleimenge in Benzin seit 1971 korrelieren lässt. Bis zum absoluten Verbot 1989 steigt demnach der Pb-Eintrag aus Benzin-Blei-Quellen stetig und nimmt nach 1989 deutlich ab. Dieser Trend sollte allerdings vor dem Hintergrund der geringen Probenichte betrachtet werden.

Die geogene Blei-Hintergrundbelastung der Sedimente wird anhand der Pb-Ratios $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sowie $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ näher betrachtet (Abb. 63 und 64). Als Vergleichswerte sind Signaturen aus drei Lagerstätten des Einzugsgebiets der Talsperre bzw. aus der nahen Umgebung mit aufgeführt. Die Sedimente des Bleibachs weisen, wie zu erwarten, eine ähnliche Isotopenverteilung auf, wie die Lagerstättenreferenzproben. Die Talsperrenproben zeigen ein Mischsignal zwischen den Fließgewässersedimenten der Urft und des Bleibachs. Einzige Ausnahme bildet die Probe aus der Urft unmittelbar vor der Talsperre. Sie ist generell deutlich höher belastet, das zeigt sich auch bei den PAK-Gehalten (Juraschek, N. 2002) und Sterolen (Abb. 31).

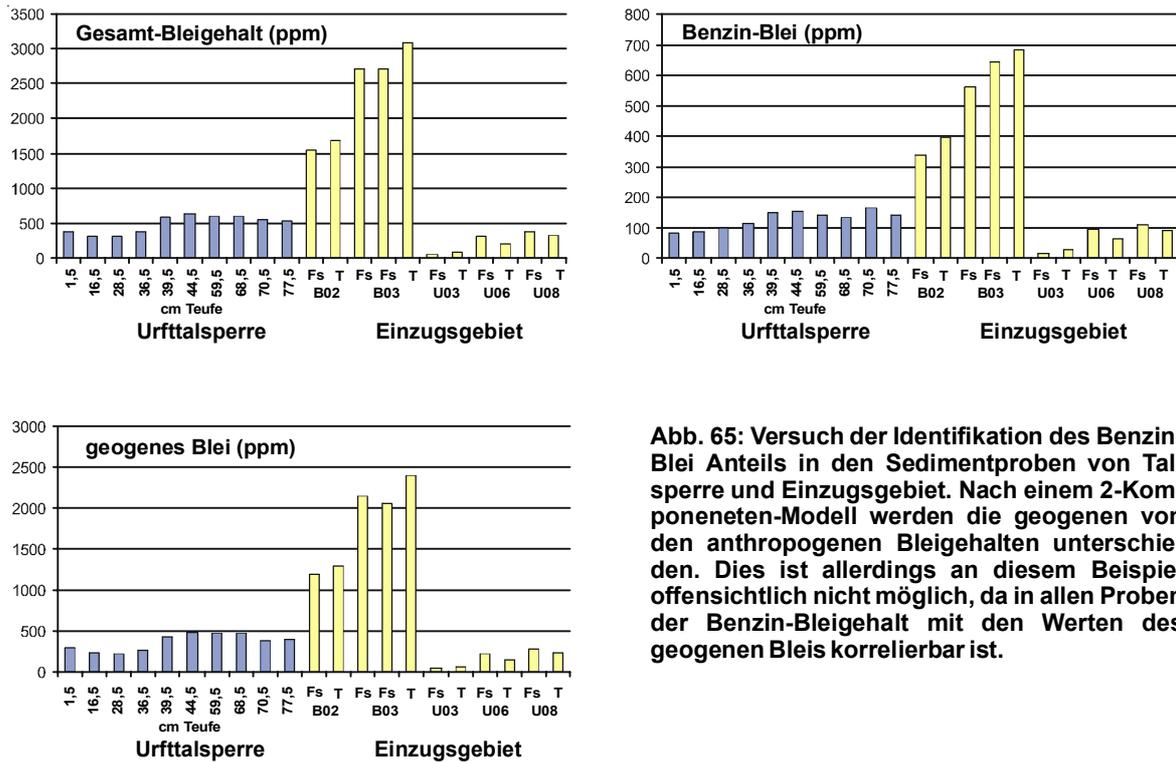


Abb. 65: Versuch der Identifikation des Benzin-Blei Anteils in den Sedimentproben von Talsperre und Einzugsgebiet. Nach einem 2-Komponenten-Modell werden die geogenen von den anthropogenen Bleigehalten unterschieden. Dies ist allerdings an diesem Beispiel offensichtlich nicht möglich, da in allen Proben der Benzin-Bleigehalt mit den Werten des geogenen Bleis korrelierbar ist.

Bei den Talsperrensedimenten ist im Gegensatz zur PAK-Belastung kein deutlicher Rückgang des Schwermetalleintrags seit 1980 zu verzeichnen. Vielmehr liegt über den gesamten Beprobungszeitraum und korngößenübergreifend ein mehr (Sc, V, Zn) oder weniger (Pb, Cr, Ni) stark schwankender Eintrag vor. Dies ist bereits bei der

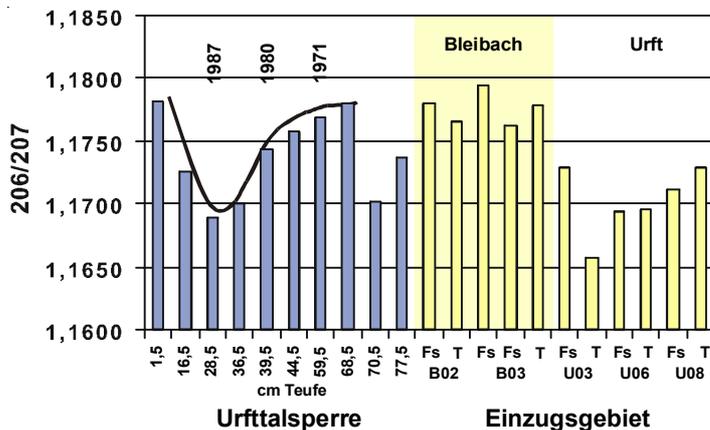


Abb. 66: Die Gegenüberstellung des $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Ratios von ausgewählten Talsperrenproben sowie Oberflächensedimenten des Einzugsgebiets zeigt im Bleibach ein deutlich erhöhtes Verhältnis. Im Verlauf der Urft vom ländlichen in den besiedelten Raum steigt der Ratio stetig an. Die Talsperre zeigt einen rückläufigen Trend des Isotopenverhältnisses, der Hinweise auf die Reduzierung des durch Benzin eingetragenen Bleis seit 1971 bis zum Verbot des verbleiten Benzins 1989 geben kann. Allerdings erscheint es notwendig, eine hochauflösende Beprobung durchzuführen, um den Trend eindeutig zu verifizieren.

Charakterisierung der Sedimentmatrix an Schlickproben des Hamburger Hafens festgestellt worden (Calmano, W. et al., 2001). Der Transport durch Adsorption an Schwebstoffe und die Disposition der Schadstoffe wird daher hauptsächlich durch die unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten bestimmt (ALLOWAY, B.J. et al., 1993). Dennoch können Adsorptionseigenschaften bei den erhöhten Schwermetallgehalten in den Groblagen bei 1974, 1976 und 1997 nicht allein die Ursache sein, sondern viel-

mehr der erhöhte Eintrag durch die verstärkte Sedimentfracht während der Niedrigwasserstände. Kläranlagenbetreiber untersuchen nur bestimmte Schwermetalle im Anschluss an die Abwasserreinigung. Dazu zählen Blei, Chrom, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Nickel. Zink ist beispielsweise nicht abgaberelevant und bleibt daher bei Kontrollen unberücksichtigt (FRIEDRICH, H., et al., 2000). Die Kläranlage Marmagen weist allerdings deutlich erhöhte Zinkeinträge auf. Sie liegen bei 30,15 g/EW*a bei einem Durchschnittswert in NRW von 1,34 g/EW*a. Die Kläranlage Schmidtheim erreicht im Jahresdurchschnitt einen Nickel-Eintrag von 6,36 g/EW*a. Der Landesdurchschnitt in NRW liegt bei 1,17 g/EW*a. Auch Blei, Chrom und Kupfer zeigen in der Rur, also im Abstromgebiet der Flüsse Urft, Olef und Bleibach, relativ hohe Konzentrationen im Vergleich zu Flüssen des Ruhrgebietes.

Da die Studie der Bindungsformen an der GH Essen detailliert analysiert werden, wird hier auf eine weitere Diskussion der Daten verzichtet.

7. Ausblick

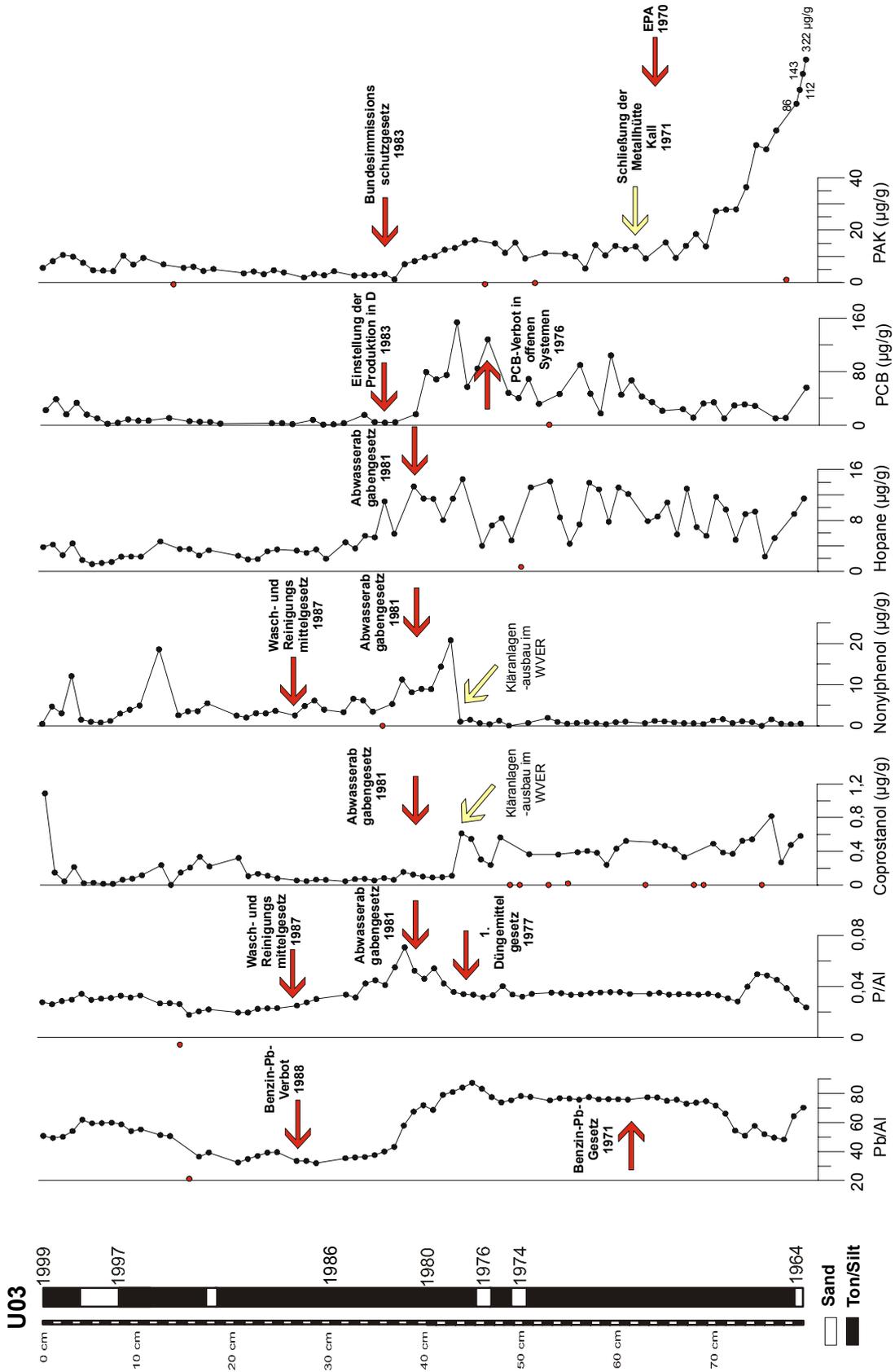
Im Rahmen des SFB 419 wurden Sedimentkerne aus der Urftalsperre sowie dem Bodensee hochauflösend auf ihren anorganischen und organischen Schadstoffeintrag untersucht. Ziel der Studie ist es, das Zusammenspiel von Gesetzgebung und Nachhaltigkeit des Umweltschutzes herauszustellen. Die einzelnen Schadstoffklassen werden in zeitlicher Auflösung mit Gesetzen zum Umweltschutz in Deutschland und Europa korreliert, um daraus gezielt politische Empfehlungen geben zu können.

Die Kerne wurden im August 1999 der Talsperre entnommen. Vor der Aufteilung in Einzelproben wurden die Kerne zunächst längs geteilt. Von einer Kernhälfte wurden überlappend Dünnschliffe hergestellt und ein sedimentologisches Profil rekonstruiert. Die zweite Kernhälfte wurde im cm- Abstand beprobt, getrocknet und gesiebt. Anschließend wurde die magnetische Suszeptibilität bestimmt. Die Extraktion der Sedimente mit organischen Lösemitteln erfolgte an einer ASE. Daraufhin wurden die Proben mittels Chromatographie in insgesamt acht Fraktionen aufgetrennt, wobei die Neutral- und die Alkoholfraktion weiter bearbeitet wurden. Die Neutralfraktion wurde wiederum in aliphatische und aromatische KWs getrennt, sowie in eine Heterokomponenten-Fraktion, die aber nicht weiter bearbeitet wurde. Mittels GC/FID und GC/MS-Analytik wurden die Proben in ihre Einzelsubstanzen aufgetrennt und mit Hilfe interner und externer Standards quantifiziert.

An den Extraktionsrückständen wurde die Elementzusammensetzung mittels RFA bestimmt.

Die Datierung der Kerne erfolgte anhand der Auswertung der mittleren jährlichen Pegelstände der Talsperre und daraus ersichtlichen Wasserniedrigständen und wurde durch ^{137}Cs - und ^{210}Pb -Isotopenmessungen sinnvoll ergänzt.

Talsperrensedimente stellen sehr gute Schadstoffarchive dar. Trotz auftretender Probleme durch häufig wechselnde Sedimentationsbedingungen ist es möglich, mit Hilfe von Isotopenmessungen und Eventlagen eine hochauflösende Datierung vorzunehmen und die Veränderungen im Schadstoffeintrag auf definierte Zeitintervalle zu projizieren. Durch Korrelation sedimentologischer Profile können verschiedene Kerne einer Talsperre parallelisiert werden. Bei vielen Parametern kann man allerdings Konzentrationsrückgänge nicht eindeutig mit einem bestimmten Gesetz assoziieren, vielmehr handelt es sich um umfassende Umweltschutzverordnungen, die zu einer nachhaltigen Reduktion ganzer



• unterhalb der Nachweisgrenze

Abb. 67: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter gegen die Teufe bei Kern U03. Aufgeführt sind die wichtigsten Umweltgesetze innerhalb des Beprobungszeitraums.

Schadstoffgruppen führen. Der Rückgang der PAK-Konzentrationen in der Urftalsperre z. B. ist sowohl auf lokale Ereignisse, als auch auf regionale, konjunkturbedingte Veränderungen zurückzuführen. Die beginnende Reduktion des PCB-Eintrags beruht auf einem Umweltschutzgesetz von 1976 und die Einstellung der PCB-Produktion in Deutschland 1983. Der Anschluss der Haushalte innerhalb des Einzugsgebietes der Talsperre an das Kanalnetz sowie das Abwasserabgabengesetz von 1981, welches die Inbetriebnahme bzw. Sanierung zahlreicher Kläranlagen bedingt, bewirkt die deutliche Reduktion des Eintrags aliphatischer und aromatischer KWs sowie der Sterole in die Gewässer und Sedimente. Aus solchen Ereignissen resultierende Zeitmarken können gegebenenfalls die Isotopdatierung sinnvoll ergänzen. In Abb. 67 sind die wichtigsten Parameter zusammen gegen das Tiefenprofil des Kerns U03 aufgetragen und mit den wichtigsten Umweltschutzgesetzen korreliert. Man kann deutlich zwischen dem Gesamtschadstoffgehalt zwischen 1964 und Anfang der 1980er Jahre gegenüber den letzten 19 Jahren unterscheiden. Generell ist ein signifikanter Konzentrationsrückgang zu erkennen. Einzige Ausnahme ist Coprostanol in der obersten Probe, dessen hohe Gehalte wahrscheinlich diagenetisch bedingt sind. NP zeigt im Gegensatz zu Coprostanol und allen anderen Schadstoffen einen Anstieg innerhalb der letzten ca. 20 Jahre. Die Erhöhung der NP-Konzentrationen fällt mit der Einführung anaerober Klärstufen im Einzugsgebiet zusammen. Bei Phosphor geht die Konzentration nicht, wie es wünschenswert wäre, nach 1977 merklich zurück, sondern erst nach Inkrafttreten des Abwasserabgabengesetzes 1981. Hier stellt sich die Frage nach der ausreichenden Wirksamkeit des Gesetzes einerseits oder in den Verordnungen nicht erfassten und limitierten Phosphor-Quellen.

Bei Betrachtung und Deutung der Analysenergebnisse von PAKs, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und anorganischen Parametern zwischen Einzugsgebiet und Talsperre ist nur teilweise eine Korrelation möglich. Neben unterschiedlicher Beprobung und Aufbereitung der Sedimente bedingt hauptsächlich das jeweilige Ablagerungsmilieu Fließgewässer/Talsperre die Differenzen der Ergebnisse. Im Vergleich zu Studien an Luftschadstoffen tritt das gleiche Problem auf. Auch hier ist der Unterschied zwischen Verweildauer, Transportmedium und Adsorptionseigenschaften von Luft und Sediment zu verschieden, um die Bindungseigenschaften und damit die Schadstoffanreicherungen zu korrelieren. Die Bildung von Ratios gestaltet sich ebenfalls häufig problematisch, da in Wasser, Luft und Sediment verschiedene Abbauprozesse unter verschiedenen Bedingungen wie Redox-Potential, pH-Wert und Nährstoffgehalt ablaufen. Dies gilt zudem

für Absolutwerte. Daher ist es eher sinnvoll, unter Beachtung jeweils regionaltypischer Gegebenheiten mit Konzentrationsverhältnissen zu arbeiten.

Bei der Interpretation der Daten im Bezug auf ihre Schadstoffquellen und Eintragswege ist der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Studien ebenfalls häufig schwierig, da die unterschiedlichen lokalen Eigenschaften, wie Klima, pH- und Eh-Werte, marine oder lakustrine Bereiche, Talsperre oder Fliessgewässer, Oberflächenproben oder Sedimentkerne und der geologische Background der jeweiligen Beprobungsgebiete eine bedeutende Rolle spielt. Auch der Vergleich von Ergebnissen aus Schadstoffstudien an Aerosolen ist als eher schwierig anzusehen, da sowohl Probennahme als auch Aufbereitung und vor allem Standardisierung der produzierten Daten hohe Fehlerquellen bergen können.

Die Urftalsperre ist seit einigen Jahren immer wieder ins Licht der Öffentlichkeit gerückt, da sie aufgrund ihres Naherholungswertes von Interesse ist, bisher aber aufgrund der Lage innerhalb des Truppenübungsplatzes Vogelsang nicht öffentlich zugänglich ist. Der Zivilbevölkerung ist der Zutritt des Geländes an einer Seeseite nur am Wochenende gestattet. Weiter besteht die Planung, den Truppenübungsplatz zu schließen und das Gelände in einen Naturpark umzugestalten.

8. Literaturverzeichnis

- ALBRECHT, A., REISER, R., LÜCK, A., STOLL, J-M. A., & GIGER, W. (1998): Radiocesium dating of sediments from lakes and reservoirs of different hydrological regimes. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1882-1887.
- ALLOWAY, B.J. & AYRES, D.C. (1993): *Chemical principles of environmental pollution*. London.
- APPLEBY, P.G., FLOWER, R.J., MACKAY, A.W., & ROSE, N.L. (1998): Paleolimnological assessment of recent environmental change in Lake Baikal: sediment chronology. *J. Paleolimnol.* **20**, 119-133.
- BANAT, K., FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1972): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins. *Umschau in Wiss. und Techn.* **72**, 192-193.
- BENOIT, G. & ROZAN, T.F. (2001): ^{210}Pb and ^{137}Cs dating methods in lakes: a retrospective study. *J. Paleolimnol.* **25**, 455-465.
- BIRCH, G.F., ROBERTSON, E., TAYLOR, S.E. & McCONCHIE, D.M. (1999): The use of sediments to detect human impact on the fluvial system. *Environ. Geol.* **39** (9), 1015-1028.
- BLUMER, M, BLUMER, W. & REICH, T. (1977): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environ. Sci. Technol.* **11**, 1082-1084.
- BOURBONNIERE, R.A., TELFORD, S.L., ZIOLKOWSKI, L.A., LEE, J., EVANS, M.S. & MEYERS, P.A. (1997): Biogeochemical marker profiles in cores of dated sediments from large North American lakes. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society. Washington.
- BOYLE, J.F, MACKAY, A.W., ROSE, N.L., FLOWER, R.J. & APPLEBY, P.G. (1998): Sediment heavy metal record in Lake Baikal: natural and anthropogenic sources. *J. Paleolimnol.* **20**, 135-150.
- BRASSELL, S.C. & EGLINGTON, G. (1980): *Environmental chemistry – An interdisciplinary subject. Natural and pollutant organic compounds in contemporary aquatic environments*. In: ALBANIGÉS, J. (Ed.): *Environmental chemistry*. Oxford.
- BRAY, E.E. & EVANS, E.D. (1961): Distribution of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **22**: 2-9.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOQ, J. PIERARD, C. & GARRIGUES, P. (1997): Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the gironde estuary. *Marine Chemistry* **58**, 85-97.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG, WISSENSCHAFT, FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE BMBF (1994): *Die Belastung der Elbe-Nebenflüsse mit Schadstoffen*. Forschungszentrum Karlsruhe.

- CALMANO, W., GRÄBE, G., GRIEBE, T., HEINRICH, H. & STACHEL, B. (2001): Physikalisch-chemische und biologische Methoden zur Charakterisierung der Sedimentmatrix. In: Calmano, W. (Ed.): *Untersuchung und Bewertung von Sedimenten*: 85-115. Heidelberg.
- CATALLO, W.J., SCHLENKER, M., GAMBRELL, R.P., SHANE, B.S. (1995): Toxic chemicals and trace metals from urban and rural Louisiana Lakes: Recent historical profiles and toxicological significance. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1436-1445.
- CHAN, L.S., YEUNG, C.H., YIM, W.W.-S. & OR, O.L. (1998): Correlation between magnetic susceptibility and distribution of heavy metals in contaminated sea-floor sediments of Hong Kong harbour. *Environ. Geol.* **36**, 77-86.
- CHARLESWORTH, S.M. & LEES, J.A. (1999): The distribution of heavy metals in deposited urban dusts and sediments, Coventry, England. *Environmental Geochemistry and Health* **21**: 97-115.
- CHARLESWORTH, S.M. & LEES, J.A. (1997): The use of mineral magnetic measurements in polluted urban lakes and deposited dusts, Coventry, U.K.. *Phys. Chem. Earth* **22** (1-2), 203-206.
- CHIARADIA, M., CHENHALL, B.E., DEPERS, A.M., GULSON, B.L. & JONES, B.G. (1997): Identification of historical lead sources in roof dusts and recent lake sediments from an industrialized area: indications from lead isotopes. *Sci Total Environ* **205**, 107-128.
- CRANWELL, P.A. (1988): Lipid geochemistry of late pleistocene lakustrine sediments from Burland, Chesire, U.K. *Chem. Geol.* **68**, 181-197.
- DAVIES, I.W., HARRISON, R.M., PERRY, R., RATNAYAKA, D. & WELLINGS, R.A. (1976): Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment. *Environ. Sci. Technol.* **10**, 451-453.
- DEARING, J.A., BOYLE, J.F., APPLEBY, P.G., MACKAY, A.W. & FLOWER, R.J. (1998): Magnetic properties of recent sediments in Lake Baikal, Siberia. *J. Paleolimnol.* **20**, 163-173.
- DI CORCIA, A., CAVALLO, R., CRESCENZI, C. & NAZZARI, M. (2000): Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3914-3919.
- DIDYK, B.M., SIMONEIT, B.R.T., BRASSELL, S.C. & EGLINGTON, G. (1978): Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216-222.
- DUNLOP, N.F., SMITH, J.D. & JOHNS, R.B. (1997): an application of biomarkers in a preliminary environmental study of the lower Daintree River, North Queensland, Australia. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society. Washington.

- EGANHOUSE, R.P., BLUMFIELD, D.L. & KAPLAN, I.R. (1983): Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 523-530.
- EGANHOUSE, R.P. (1986): Long-chain alkylbenzenes: Their analytical chemistry, environmental occurrence and fate. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **26**, 241-263.
- EGANHOUSE, R.P., OLAGUER, D.P., GOULD, B.R. & PHINNEY, C.S (1988): *Mar. Environ. Res.* **25**, 1-22.
- ELHMALI, M.M., ROBERTS, D.J. & EVERSLED, R.P. (2000): Combined Analysis of bile acids and sterols/stanols from riverine particulates to assess sewage discharges and other fecal sources. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 39-46.
- FERNANDES, M.B., SICRE, M.-A., CARDOSO, J.N. & MA´EDO, S.J. (1999): Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *Sci. Total. Environ.* **231**, 1-16.
- FIELD, J.A. & REED, R.L. (1996): Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents, and river waters. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3544-3550.
- FIELD, J.A. & REED, R.L. (1999): Subcritical (hot) water/ethanol extraction of nonylphenol polyethoxy carboxylates from industrial and municipal sludges. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2782-2787.
- FINDLAY, D.L., KLING, H.J., RÖNICKE, H. & FINDLAY, W.J. (1998): A paleolimnological study of eutrophied Lake Arendsee (Germany). *J. Paleolimnol.* **19**, 41-54.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974a): *Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*. Berlin.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974b): Schwermetallanreicherungen in datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee und aus dem Tegernsee. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **21**, 145-163.
- FÖRSTNER, U. (1984): Mobilisierung von Schwermetallen bei Wechselwirkungen mit Sedimenten. In: MERIAN, E. (Ed.): *Metalle in der Umwelt*. 171-179. Weinheim.
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W. & AHLF, W. (1999): *Wasser und Gewässer. Ein Handbuch*. Heidelberg. Berlin.
- FRANKE, F., SCHREIBER, N. & VINZENS, P. (1996): *Verstrahlt, vergiftet, vergessen: Die Opfer von Tschernobyl nach zehn Jahren*. Frankfurt a.M./Leipzig.
- FRIEDRICH, H. & MERTSCH, V. (Ed.), (2000): *Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen*. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf.

- FU, J., SHENG, G., CHEN, Y., WANG, X., MIN, Y., PENG, P., LEE, S.C., CHAN, L.Y. & WANG, Z. (1997): Preliminary study of organic pollutants in air of Guangzhou, Hong Kong, and Macao. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): Molecular markers in environmental geochemistry. American Chemical Society. Washington.
- FULLER, C.C., GEEN, A.V., BASKARAN, M. & ANIMA, R. (1999): Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$. Marine Chemistry, **64**, 7-27.
- GAIDA, R. & RADTKE, U. (1990): Schwermetalluntersuchungen in rezenten und subrezentem Auensedimenten der Wupper und ökologische Implikationen. Decheniana, **143**, 434-454, Bonn.
- GEARING, J.N., BUCKLEY, D.E. & SMITH, J.N. (1991): Hydrocarbon and metal contents in a sediment core from Halifax Harbour: A chronology of contamination. Can. J. Fish. Aquat. Sci. **48**: 2344-2354.
- GEVAO, B., JONES, K.C. & HAMILTON-TAYLOR, J. (1998): Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and process in a small rural lake, Cumbria, UK. Sci. Total Environ. **215**, 231-242.
- GOGO, A., STRATIGAKIS, N., KANAKIDOU, M. & STEPHANO, E.G. (1996): Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. Org. Geochem. **25**, 1/2, 79-96.
- GOLDHABER, M.B., CALLENDER, E., CHAMBERS, D.B., REYNOLDS, R.L. AYUSO, R.A. (2002): Geochemical signatures of power plant emissions in soils and sediments of the Northeast U.S. Annual meeting USGS, Denver.
- GRIMALT, J.O., FERNANDEZ, P., BAYONA, J.M. & ALBAIGÉS, J. (1990): Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of sewage inputs to coastal waters. Environ. Sci. Technol. **24**, 357-363.
- GROUSSET, F.E., QUÉTEL, C.R., THOMAS, B., BUAT-MÉNARD, P., DONARD, O.F.X. & BUCHER, A. (1994): Transient Pb isotopic signature in the Western European atmosphere. Environ. Sci. Technol. **28**, 1605-1608.
- GSCHWEND, P.A. & HITES, R.A. (1981): Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lakustrine sediments in the northern United States. Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 2115-2119.
- HAAS, R. (1992): Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten. Dissertation, Univ. Marburg/Lahn.

- HARZHEIM, G., KRAUSE, M. & STENDER, D. (2001): Gewerbe- und Industriekultur in der Eifel. Köln.
- HAURY, H.-J. & FROESE, B. (1996): 10 Jahre nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit. Neuherberg.
- HEIT, M., TAN, Y., KLUSEK, C. & BURKE, J.C. (1981): Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region. *Water, Air, Soil Pollut.* **15**, 441-464.
- HELLMANN, H. (1991): Der sog. Korngrößen-Effekt – analysiert am Beispiel der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe in Küstensedimenten. *DGM* **35**, H2, 46-52.
- HESSELSØE, M., JENSEN, D., SKALS, K., OLESEN, T., MOLDRUP, P., ROSLEV, P., KROG MORTENSEN, G. & HENRIKSEN, K. (2001): Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3695-3700.
- HOFFMANN, V., KNAB, M. & APPEL, E. (1999): Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *J. Geochem. Explor.* **66**, 313-326.
- ISOBE, T., NISHIYAMA, H., NAKASHIMA, A. & TAKADA, H. (2001): Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1041-1049.
- JOBLING, S., & SUMPTER, J.P. (1993): detergent components in sewage effluents are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquat. Toxicol.* **27**, 361-372.
- JOHNSON, K. & GHOSH, S. (1998): Feasibility of anaerobic biodegradation of PAHs in dredged river sediments. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 38, No. 7, pp.41-48.
- JONES, K.C., STRATFORD, J.A., WATERHOUSE, K.S., FURLONG, E.T., GIGER, W., HITES, R.A., SCHAFFNER, C. & JOHNSTON, A.E. (1989): Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 95-101.
- JÜTTNER, I., STEINBERG, C.E.W. & KETTRUP, A. (1996): Versauerung ausgewählter Seen im Nordschwarzwald. Projekt „Angewandte Ökologie“ **15**, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg.

- JÜTTNER, I., LINTELMANN, J., MICHALKE, B., WINKLER, R., STEINBERG, C.E.W. & KETTRUP, A. (1997): The acidification of the Herrenwieser See, Black Forest, Germany, before and during industrialisation. *Wat. Res.* **31**, 1194-1206.
- JURASCHEK, N. (2002): Quellen und Eintragsmechanismen ausgewählter Schadstoffe rezenter Fließgewässersedimente am Beispiel der Urftalsperre und ihres Einzugsgebietes (Nordrhein-Westfalen). Dipl. Arbeit, unveröff., Universität Köln.
- KAMINSKI, S., KONOPLEV, A., LINDNER, G. & SCHRÖDER, H.G. (1998): The fate of artificial caesium radionuclides in Lake Constance. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* **53**, 369-409.
- KAUSHAL, S. & BINFORD, M.W. (1999): Relationship between C:N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *J. Paleolim.* **22**, 439-442.
- KHALILI, N.R., SCHEFF, P.A. & HOLSEN, T.M. (1995): PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric environment Vol.* **29**, No.4, pp. 533-542.
- KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. (1997): Einführung in die organische Geochemie. Stuttgart.
- KISS, W., GELENCSEÉR, A., KRIVA'CSY, Z. & HLAVAY, J. (1997): Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. *J. Chromatography A* **774**, 349-361.
- KRAHN, L. & BAUMANN, A. (1996): Lead isotope systematics of epigenetic lead-zinc mineralization in the western part of the Rheinisches Schiefergebirge, Germany. *Mineral. Deposita* **31**, 225-237.
- KRAUSE, P., KRIEWS, M., DANNECKER, W., GARBE-SCHÖNBERG, C.-D. & KERSTEN, M. (1993): Determination of ²⁰⁶/²⁰⁷ Pb isotope ratios by ICP-MS in particulate matter from the North Sea environment. *Fres. J. Anal. Chem.* **347**, 324-329.
- KREIN, A. & SCHORER, M. (2000): Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water reservoir* **34** (16): 4110-4115.
- KRUGE, M.A., MUKHOPADHYAY, P.K. & LEWIS, C.F.M. (1998): A molecular evaluation of contaminants and natural organic matter in bottom sediments in western Lake Ontario. *Org. Geochem.* **29**, 5-7, pp 1797-1812.
- LAFLAMME, R.E. & HITES, R.A. (1978): The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289-303.
- LAFLAMME, R.E. & HITES, R.A. (1979): Tetra- und pentacyclic, naturally-occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1687-1691.

- LAMOUREUX, S. F. (1994): Embedding unfrozen lake sediments for thin section preparation. *J. Paleolimnol.* **10**, 141-146.
- LAKE, J.L., NORWOOD, C., DIMOCK, C. & BOWEN, R. (1979): Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1847-1854.
- LEE, M.L., PRADO, G.P., HOWARD, J.B. & HITES, R.A. (1977): Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomed. Mass Spectrom.* **4**, 182-186.
- LEEMING, R., LATHAM, V., RAYNER, M. & NICHOLS, P. (1997): Detecting and distinguishing sources of sewage pollution in Australian Inland and coastal waters and sediments. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society. Washington.
- LEES, J.A., FLOWER, R.J., & APPLEBY, P.G. (1998a): Mineral magnetic and physical properties of surficial sediments and onshore samples from the southern basin of Lake Baikal, Siberia. *J. Paleolimnol.* **20**, 175-186.
- LEES, J.A., FLOWER, R.J., RYVES, D., VOLOGINA, E. & STURM, M. (1998b): Identifying sedimentation patterns in Lake Baikal using whole core and surface scanning magnetic susceptibility. *J. Paleolimnol.* **20**, 187-202.
- LEWIS, D.W. & McCONCHIE, D. (1994): *Analytical sedimentology*. New York.
- LUNDE, G. & BJORSETH, A. (1977): Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature* **268**, 518-519.
- MALINS, D.C. & HODGINS, H.O. (1981): Petroleum and marine fishes: A review of uptake, deposition and effects. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1272-1280.
- MATSCHULLAT, J., OTTENSTEIN, R. & REIMANN, C. (1999): Geochemical background – can we calculate it? *Environ. Geol.* **39** (9), 990-999.
- MATSUI, S., IDE, S. & ANDO, M. (1995): Lakes and reservoirs: Reflecting waters of sustainable use. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 32, No. 7, pp.221-224.
- MCCREADY, S., SLEE, D.J., BIRCH, G.F. & TAYLOR, S.E. (2000): The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Mar. Pollution Bull.* **40** (11), 999-1006.
- MERKT, J. (1971): Zuverlässige Auszählungen von Jahresschichten in Seesedimenten mit Hilfe von Großdünnschliffen. *Arch. Hydrobiol.* **69**, 145-154.
- MERTENS, J. (2000): Anreicherung und Bindungsformen geogener Arsen- und Schwermetallbelastungen glaukonitischer Kreidesedimente im mittleren Ruhrgebiet. *Dipl. Arb., unveröff., Universität Essen.*

- MEYER, W. (1988): Geologie der Eifel. Stuttgart.
- MEYERS, P.A. & ISHIWATARI, R. (1993): Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* **20**, 867-900.
- MEYERS, P.A. & ISHIWATARI, R. (1995): Organic matter accumulation records in lake sediments. In: LERMAN, A., IMBODEN, D.M. & GAT, J.R.: *Physics and chemistry of lakes*. Berlin, Heidelberg.
- MORSELLI, L. & ZAPPOLI, S. (1988): PAH determination in samples of environmental interest. *Sci. Total Environ.* **73**, 257-266.
- MÜLLER, G. (1979): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins, Veränderungen seit 1971. *Umschau Wiss. Tech.* **79**, 778-783.
- MÜLLER, G. (1991): Ergebnisse der Untersuchungen der Neckarsedimente in den letzten 20 Jahren – Chronologie der Schwermetallbelastung. *Heidelberger Geowiss. Abh.* **48**, 1-15.
- MÜLLER, J., RUPPERT, H., MURAMATSU, Y. & SCHNEIDER, J. (2000): Reservoir sediments – a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). *Environ. Geol.* **39**, 1341-1351.
- MURASE, J. & SAKAMOTO, M. (2000): Horizontal distribution of carbon and nitrogen and their isotopic compositions in the surface sediment of Lake Biwa. *Limnol.* **1**: 177-184
- NEU, P. (1988): Eisenindustrie in der Eifel. Rheinland-Verlag. Köln.
- OLDFIELD, F. & APPLEBY, P.G. (1984): Empirical testing of ²¹⁰Pb-dating models for lake sediments. In: HAWORTH, E. & LUND, J. (eds.): *Lake sediments and environmental history*. Leicester, University press, pp. 93-124.
- OLDFIELD, F. & RICHARDSON, N. (1990): Lake sediment magnetism and atmospheric deposition. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **327**, 325-330.
- PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. (1993): *The Biomarker Guide*. London.
- PHILLIPS, C.R., VENKATESAN, M.I. & BOWEN, R. (1997): interpretation of contaminant sources to San Pedro shelf sediments using molecular markers and principal component analysis. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society. Washington.
- PHILP, R.P. (2002): Application of stable isotopes and radioisotopes in environmental forensics. In: MURPHY, B.L. & MORRISON, R.D. (Ed.): *Introduction to environmental forensics*. London.
- POWELL, T.G. & MCKIRDY, D.M. (1973): Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature* **243**, 37-39.

- PRAHL, F.G., BENETT, J.T., CARPENTER, R. (1980): The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob ay, Washington. *Geochim.Cosmochim. Acta* **44**, 1967-1976.
- PRAHL, F.G., BENETT, J.T., CARPENTER, R. (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in washington coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1013-1023.
- REGIER, A. (2002): Veränderungen im Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt. Hochauflösende geochemische Sedimentuntersuchung in zwei Stauseen der Ruhr (Nordrhein-Westfalen). Diss. Univers. Köln.
- RIBBERT, K.-H. (1983): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen, Erläuterungen Blankenheim. Krefeld.
- RIBBERT, K.-H. (1985): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen, Erläuterungen Mechernich. Krefeld.
- RIBBERT, K.-H. (1994): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen, Erläuterungen Schleiden. Krefeld.
- SCHALICH, J., SCHNEIDER, F.K. & STADLER, G. (1986): Die Bleierzlagerstätte Mechernich-Grundlage des Wohlstandes, Belastung für den Boden. *Fortschr. Geol. Rheinld. U. Westf.* **34**, 11-95.
- SCHIFFER, H.P. (2000): Das Urftal. Kall.
- SCHLESINGER, W.H. (1991): Biogeochemistry: an analysis of global change. Academic press. San Diego. 473 pp.
- SCHRÖDER, H.G., WESSELS, M. & NIESSEN, F. (1998): Acoustic facies and depositional structures of Lake Constance . *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* **53**, 351-368.
- SERRAZANETTI, G.B., ARTUSI, R. & PAGNUCCO, C. (1997): Aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, and highly branched isoprenoids in molluscs of the adriatic sea, Italy. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society. Washington.
- SHANG, D.Y., MACDONALD, R.W. & IKONOMOU, M.G. (1999): Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1366-1372.
- SHARPE, R.M., FISHER, J.S., MILLAR, M.M., JOBLING, S., SUMPTER, J.P. (1995): *Environ. Health Perspect.* **103**, 1136-1143.
- SHERBLOM, P.M., HENRY, M.S. & KELLY, D. (1997): Questions remain in the use of coprostanol and epicoprostanol as domestic waste markers: examples from Coastal Florida. In:

- EGANHOUSE, R.P. (Ed.): Molecular markers in environmental geochemistry. American Chemical Society. Washington.
- SILLIMANN, J.E., MEYERS, P.A. & EADIE, B.J. (1998): Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Org. Geochem.* **29** (5-7), 1737-1744.
- SILLIMANN, J.E., MEYERS, P.A., EADIE, B.J. & KLUMP, J.V. (2001): A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chem. Geol.* **177**, 309-322.
- SONG, Y. & MÜLLER, G. (1995): Biogeochemical cyclings of nutrients and trace metals in anoxic freshwater sediments of the Neckar river, Germany. *Mar. Freshwater Res.* **46**, 237-243.
- STAM, M.H. (1999): The dating of fluvial deposits with heavy metals, ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs in the geul catchment (The Netherlands). *Phys. Chem. Earth (B)*, **24** (1-2), 155-160.
- STEIN, J.E., REICHERT, W.L., NISHIMOTO, M. & VARANASI, U. (1990): Overview of studies on liver carcinogenesis in English Sole from Puget Sound; evidence for a xenobiotic chemical etiology II: Biochemical studies. *Sci. Total Environ.* **94**, 51-69.
- STOLL, J.-M. A., POIGER, T.F., LOTTER, A.F., STURM, M. & GIGER, W. (1997): Fluorescent whitening agents as molecular markers for domestic wastewater in recent sediments of greifensee, Switzerland. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): Molecular markers in environmental geochemistry. American Chemical Society. Washington.
- SUCHAN, K.H. (1985): Hydrogeologie. In: RIBBERT, K.-H. (1985): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen, Erläuterungen Mechernich. Krefeld.
- SUTHERLAND, R.A. (2000): A comparison of geochemical information obtained from two fluvial bed sediment fractions. *Environ. Geol.* **39** (3-4), 330-340.
- TAKADA, H., ONDA, T., HARADA, M. & OGURA, N. (1991): Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokio Metropolitan area. *Sci. Total Environ.* **107**, 45-69.
- TALBOT, M.R. & LÆRDAL, T. (2000): The late Pleistocene – Holocene paleolimnology of Lake Victoria, East Africa, based upon elemental and isotopic analysis of sedimentary organic matter. *Paleolimnology* **23**, 141-164.
- TALMAGE, S.S. (1994): Environmental and human safety of major surfactants. Lewis publishers. Boca Raton.
- TANGHE, T., DHOOGHE, W. & VERSTRAETE, W. (1999): Isolation of a bacterial strain able to degrade branched nonylphenol. *Appl. Environ. Microbiol.* **65** (2), 746-751.
- TSUDA, T., SUGA, K., KANEDA, E. & OHSUGA, M. (2002): 4-nonylphenol, 4-nonylphenol mono- and diethoxylates, and other 4-alkylphenols in water and shellfish from rivers flowing into Lake Biwa. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **68**, 126-131.

- TUCKER, M. (1996): Methoden der Sedimentologie. Stuttgart.
- TYSON, R.V. (1995): Sedimentary organic matter. London.
- UMWELTBUNDESAMT (1998): Polychlorierte Biphenyle (PCB). Uba Info-Daten.
- UMWELTLEXIKON DER KATALYSE (1993). Institut für angewandte Umweltforschung, Köln.
- VAN METRE, P.C., CALLENDER, E. (1996): Identifying water-quality trends in the Trinity River, Texas, USA, 1962-1992, using sediment cores from Lake Livingston. *Environm. Geol.* **28** (4), 190-200.
- VAN METRE, P.C., MAHLER, B.J. & FURLONG, E.T. (2000): Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environ. Sci. Technol.* 2000, **34**, 4064-4070.
- VENKATESAN, M.I., BRENNER, S., RUTH, E., BONILLA, J. & KAPLAN, I.R. (1980): Hydrocarbons in age dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2135-2149.
- VEYSSEYRE, A.M., BOLLHÖFER, A.F., ROSMAN, K.J.R, FERRARI, C.P. & BOUTON, C.F. (2001): Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4463-4469.
- VOLKMANN, J.K, REVILL, A.T. & MURRAY, A.P. (1997): Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.): *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society. Washington.
- WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C. & GIGER, W. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II-Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 415-429.
- WALKER, W.J., McNUTT, R.P. & MASLANKA, C.A.K. (1999): The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: sources and chemical characteristics. *Chemosphere* **38** (2), 363-377.
- WASSERVERBAND EIFEL-RUR (1999): 100 Jahre Wasserwirtschaft in der Nordeifel. Düren.
- WECKWERTH, G. (2002): Radiometric dating with ²¹⁰Pb und ¹³⁷Cs on Sediment Cores from Dam Reservoirs in Nordrhein-Westfalen (Germany). Submitted to *Sci. Total Environm.*
- WEDEPOHL, K.H. (1984): Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle. Ressourcen. In: MERIAN, E. (Ed.): *Metalle in der Umwelt*. Weinheim.
- WERNER, F. (1966): Herstellung von ungestörten Dünnschliffen aus wassergesättigten, pelitischen Lockersedimenten mittels Gefriertrocknung. *Meyniana* **16**, 107-112.
- WESSELS, M. & SCHRÖDER, H.G. (1998): Lead and zinc in the sediments of Lake Constance, SW Germany. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* **53**, 335-349.

Anhang**Abkürzungsverzeichnis**

amu	atomic mass unit
ASE	Accelerated solvent extractor
BSTFA	Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid
CPI	Kohlenstoff Präferenz Index
Cpm	counts per minute
Cps	counts per second
DCM	Dichlormethan
EPA	Environmental Protection Agency
EW	Einwohner
FS	Feinsand
GC/FID	Gaschromatograph/Flammen-Ionisations-Detektor
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrometer
HCl	Salzsäure
HMW	high molecular weight
HP	Hewlett-Packard
ICP-OES	Inductive coupled plasma - Optical emission spectrometry
IR-Detektor	Infrarot-Detektor
IRM	Induktive remanente Magnetisierung
ISF	Institut für Seenforschung, Langenargen
keV	Kilo-Elektronenvolt
KOH	Kaliumhydroxid
KW	Kohlenwasserstoffe
LAB	Lineare Alkylbenzole
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LECO CS225	Elementaranalysator für Kohlenstoff und Schwefel, Fa. LECO
LMW	low molecular weight
MeOH	Methanol
MPLC	Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie
müNN	Meter über Normal-Null
NaOH	Natriumhydroxid

NPEO	Nonylphenolpolyethoxylate
NRW	Nordrhein-Westfalen
NSO	Heterokomponenten
OM	Organisches Material
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
Ph	Phytan; 2,6,10,14-Tetramethylpentadekan
ppm	parts per million
Pr	Pristan; 2,6,10,14-Tetramethylhexadekan
PVC	Polyvinylchlorid
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
SFB	Sonderforschungsbereich
TC	Gesamtkohlenstoffgehalt
TIC	Total ion chromatogram
Tm; Ts	Trisnorhopan; Trisnorneohopan
TN	Stickstoffgehalt
TNT	Trinitrotoluol
TOC	Organischer Kohlenstoffgehalt
TS	Gesamtschwefelgehalt
T/S	Ton/Silt
UCM	Unresolved Complex Mixture
US EPA	US Environmental Protection Agency
WVER	Wasserverband Eifel-Rur
WL-Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

PAK-Abkürzungen

An	Anthracen
B[a]a	Benzo[a]anthracen
B[a]p	Benzo[a]pyren
B[b]fl	Benzo[b]fluoranthen
B[b+j]fl	Benzo[b+j]fluoranthen
B[e]py	Benzo[e]pyren
Bghi	Benzo[ghi]perylen
B[k]fl	Benzo[k]fluoranthen

Chr	Chrysen
Fl	Fluoranthren
IP	Indeno[1,2,3-cd]pyren
MA	Methylantracen
MPh	Methylphenanthren
Ph	Phenanthren
Py	Pyren
Tri + Chr	Triphenylen + Chrysen

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 1:.....	14
Abb. 2:.....	15
Abb. 3:.....	21
Abb. 4:.....	29
Abb. 5:.....	37
Abb. 6:.....	38
Abb. 7:.....	41
Abb. 8:.....	42
Abb. 9:.....	44
Abb. 10:.....	49
Abb. 11:.....	51
Abb. 12:.....	51
Abb. 13:.....	52
Abb. 14.:.....	53
Abb. 15:.....	53
Abb. 16:.....	54
Abb. 17:.....	54
Abb. 18:.....	56
Abb. 19:.....	58
Abb. 20:.....	58
Abb. 21:.....	59
Abb. 22:.....	59
Abb. 23:.....	60
Abb. 24:.....	61
Abb. 25:.....	63
Abb. 26:.....	63
Abb. 27:.....	64
Abb. 28:.....	65
Abb. 29:.....	66
Abb. 30:.....	68
Abb. 31:.....	69
Abb. 32:.....	70
Abb. 33:.....	71
Abb. 34:.....	72
Abb. 35:.....	73
Abb. 36:.....	76
Abb. 37:.....	85
Abb. 38:.....	86
Abb. 39a:.....	87

Abb. 39b:.....	88
Abb. 40:.....	91
Abb. 41:.....	93
Abb. 42:.....	93
Abb. 43:.....	93
Abb. 44:.....	97
Abb. 45:.....	97
Abb. 46:.....	98
Abb. 47:.....	99
Abb. 48:.....	99
Abb. 49:.....	103
Abb. 50:.....	105
Abb. 51:.....	105
Abb. 52:.....	106
Abb. 53:.....	107
Abb. 54:.....	108
Abb. 55:.....	109
Abb. 56:.....	110
Abb. 57:.....	111
Abb. 58:.....	111
Abb. 59:.....	112
Abb. 60:.....	113
Abb. 61:.....	114
Abb. 62:.....	117
Abb. 63:.....	119
Abb. 64:.....	120
Abb. 65:.....	121
Abb. 66:.....	121
Abb. 67:.....	124

Kläranlage	Inbetriebnahme	Sanierungs- /Umsstellungsmaßnahmen	Ziel/Ergebnis	CSB (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	P _{ges.} (mg/l)	N _{anorgan.} (mg/l)	Bemerkungen
Schmidheim		1976 1994 Kanalisation der Ortschaft Blankenheim- Wald	Kohlenstoffeliminierung Einleitung der Schmutzwässer nach Blankenheim					
Nettersheim	1976	1998	verfahrenstechnische Umstellung, Denitrifikation	50	<1		10	
Urft	1982	1993 1994	Phosphorelimination intermittierende Denitrifikation	40	2	0,5	10	Kohlenstoffeliminierung
Steinfeld	1960			60	10			Abwasserleitung in den Kuttentbach
Sistig	1982	1994	Denitrifikation	30	2		10	
Marmagen	1975	1987 1992	Phosphorelimination Erweiterung der Anlage	70 10		<2 0,1	3	Einleitung in den Gillesbach
Kall	1971	1990-1993	Erweiterung der Anlage, Flockungsfiltration	10	0,5	0,1	3	
Schleiden- Broich	1978			45	2	2	20	Einleitung in den Goldbach
Schleiden	ca. 1970	1975 1992 1993-1996	Inbetriebnahme biologische Stufe Simultanfällung, Phosphorelimination Erweiterung, Flockungsfiltration	50 10	2 0,5	1,5 0,1	30 8	Einleitung in die Olf
Gemünd	1975	ca. 1990 1992-1995	Simultanfällung, Phosphorelimination Flockungsfiltration	70 15	5 1	<1,5 0,1	5	Einleitung in die Urft

Tabelle 3: Übersicht der Kläranlagen des Einzugsgebiets der Urftalsperre.

Proben- nummer	Tiefe (cm)	n-Alkane											Phytan	nc19	nc20	nc21	nc22	nc23	nc24	nc25	nc26	nc27	nc28	nc29	nc30	nc31
		ges. µg/g	CPI	Sediment	(µg/g)																					
990986	0,5	6,2	15,5	0,4	0,2	20,5	16,8	25,7	0,2	2,8	5,7	19,3	0,1	0,3	0,1	37,8	1,4	2,5	0,2	238,7	17,6	265,7	0,1	15,9		
990986	1,5	5,7	19,6	0,5	0,2	12,5	9,0	19,1	0,1	3,3	4,3	82,4	0,2	0,6	0,2	59,0	1,2	3,5	0,1	144,0	10,7	204,1	0,1	22,6		
990987	2,5	5,9	13,6	1,5	0,2	19,6	9,7	20,8	0,1	1,8	0,7	10,8	0,2	0,3	0,1	54,3	1,4	10,9	0,3	98,5	10,4	181,0	0,0	10,0		
990988	3,5	6,3	15,0	0,7	0,2	17,7	16,1	29,6	0,2	3,2	3,2	16,4	0,2	0,3	0,1	44,2	1,3	4,8	0,3	198,6	17,2	289,7	0,1	18,1		
990989	4,5	6,2	8,1	0,8	0,3	12,4	22,5	48,3	0,1	1,6	1,1	6,0	0,2	0,1	49,2	1,6	8,3	0,5	119,3	24,6	502,7	0,1	10,1			
990990	5,5	7,3	8,4	0,0	0,1	10,3	0,7	0,9	0,0	0,1	30,5	1,0	0,3	0,2	0,1	2,8	1,0	1,0	0,1	1,7	0,4	8,2	0,0	0,4		
990991	6,5	7,7	5,3	0,7	0,5	15,2	29,8	68,8	0,1	0,9	1,3	2,6	0,1	0,1	0,0	54,6	2,0	10,0	0,9	193,1	29,7	964,4	0,0	6,7		
990992	7,5	8,5	8,0	0,6	0,2	16,0	20,1	40,1	0,1	1,1	1,8	6,1	0,1	0,1	0,0	42,3	1,7	10,3	0,4	300,6	26,8	618,2	0,1	11,4		
990993	8,5	7,8	15,9	1,1	0,1	16,5	17,0	33,3	0,1	3,1	1,5	32,8	0,3	0,3	0,1	81,8	1,1	12,4	0,1	184,4	19,3	476,1	0,0	27,9		
990994	9,5	8,2	14,0	1,2	0,3	18,6	14,3	36,4	0,1	1,8	0,7	7,8	0,1	0,2	0,1	86,2	1,4	20,2	0,4	376,7	18,7	651,4	0,0	16,9		
990995	10,5	8,6	16,3	1,1	0,2	18,5	14,2	30,4	0,1	1,7	0,9	14,8	0,1	0,2	0,1	47,6	1,4	16,7	0,2	392,4	20,5	569,7	0,1	16,6		
990997	12,5	6,5	26,0	0,7	0,2	15,6	9,9	23,5	0,2	2,5	3,5	126,3	0,4	1,1	0,2	46,3	1,2	9,4	0,3	125,0	12,4	310,4	0,1	19,8		
990999	14,5	6,9	18,0	1,2	0,2	13,6	7,1	21,3	0,2	3,2	1,9	31,3	0,2	0,4	0,1	42,3	1,2	9,4	0,3	212,5	14,2	353,0	0,1	22,2		
990910	15,5	7,3	19,7	1,8	0,1	14,9	10,7	25,8	0,1	3,1	8,3	14,0	0,4	0,6	0,1	26,5	0,9	9,7	0,2	44,1	7,9	160,9	0,1	16,6		
990911	16,5	6,1	17,4	0,2	0,0	8,2	8,5	22,4	0,1	3,1	8,3	84,0	0,4	0,6	0,1	47,7	1,1	1,3	0,1	67,7	10,1	216,9	0,1	24,9		
990912	17,5	5,0	14,0	1,9	0,2	8,0	6,9	12,4	0,1	2,0	0,6	16,8	0,2	0,3	0,1	34,1	1,2	12,8	0,2	74,1	14,8	318,1	0,1	16,2		
990915	20,5	6,3	11,6	1,9	0,1	6,9	10,0	20,5	0,1	3,0	2,2	11,4	0,3	0,3	0,1	30,7	1,0	15,6	0,2	47,1	8,1	203,7	0,1	12,6		
990916	21,5	6,7	13,5	2,5	0,2	6,7	10,0	20,5	0,1	3,0	2,2	11,4	0,3	0,3	0,1	34,7	0,9	3,5	0,3	51,2	25,0	275,0	0,1	16,4		
990917	22,5	4,1	10,4	0,7	0,2	7,7	22,9	36,0	0,1	3,0	2,2	11,4	0,3	0,2	0,1	36,7	0,9	4,4	0,1	33,7	10,8	272,5	0,1	25,5		
990918	23,5	4,9	13,0	0,9	0,1	5,3	12,1	34,1	0,2	3,8	2,2	36,4	0,6	0,4	0,1	36,6	1,3	8,2	0,5	53,3	16,2	273,4	0,2	18,3		
990921	26,5	0,2	12,9	0,8	0,1	1,1	8,4	12,9	40,4	0,2	3,0	1,4	11,0	0,4	0,5	0,1	29,1	1,0	0,8	0,1	1,5	33,6	50,5	0,7	2,8	
990922	27,5	3,6	16,6	1,4	0,2	6,3	10,2	44,7	0,3	3,7	1,7	25,0	0,7	0,6	0,1	27,5	1,3	6,8	0,3	33,8	12,9	300,1	0,2	20,2		
990923	28,5	0,3	15,3	1,0	0,3	2,5	10,9	40,6	0,3	2,8	1,9	12,8	1,1	0,4	0,1	26,2	1,6	1,1	0,9	5,6	50,1	92,8	1,0	3,4		
990924	29,5	5,8	15,5	1,7	0,1	6,0	7,3	32,0	0,4	3,4	1,8	49,1	0,6	0,8	0,1	22,3	1,1	6,7	0,1	38,4	6,5	236,3	0,2	25,3		
990926	31,5	4,9	15,0	1,5	0,5	9,4	14,3	29,8	0,3	4,4	2,0	11,2	0,3	0,4	0,1	21,8	0,8	5,5	0,4	54,6	12,3	200,7	0,2	25,4		
990927	32,5	0,4	18,4	0,3	1,3	5,8	1,7	5,7	1,4	0,4	8,8	3,2	1,0	2,4	1,1	3,2	10,4	0,5	1,1	13,1	2,1	1,9	7,7	0,6	0,6	
990928	33,5	2,6	19,7	1,3	0,2	4,8	8,1	22,1	0,4	4,6	2,6	24,3	0,8	0,2	0,2	24,5	1,3	0,9	0,6	8,9	2,6	112,2	0,3	24,8		
990929	34,5	3,0	15,4	1,3	0,2	3,4	8,0	20,1	0,2	2,2	1,3	17,7	0,7	0,5	0,1	34,5	1,3	1,6	0,5	4,9	3,5	123,5	0,1	16,4		
990930	35,5	3,0	28,1	0,8	0,0	5,1	5,2	19,1	0,7	5,9	8,5	195,5	1,5	2,1	0,4	4,1	3,0	1,0	0,0	13,8	5,1	84,1	3,3	16,5		
990931	36,5	2,7	23,6	1,5	0,3	4,4	6,4	22,8	0,4	4,6	1,3	24,5	1,1	1,1	0,4	4,1	2,5	2,8	0,6	5,2	3,1	111,0	0,2	29,5		
990933	38,5	3,5	23,6	1,5	0,2	12,9	5,2	13,1	0,4	3,9	3,2	30,9	0,3	1,1	0,4	25,2	1,6	4,4	0,2	109,2	9,0	109,3	0,4	21,1		
990934	39,5	3,4	23,6	1,3	0,2	11,2	5,1	10,1	0,4	3,5	4,0	17,3	0,3	1,1	0,4	24,3	1,8	3,9	0,5	115,3	8,8	89,4	0,3	18,7		
990935	40,5	3,2	29,8	2,3	0,1	11,2	3,7	10,5	0,7	6,8	4,3	61,3	0,8	0,8	0,4	19,5	1,2	3,9	0,2	46,2	4,2	62,4	0,6	37,5		
990936	41,5	4,1	21,1	0,2	0,1	22,9	9,9	11,4	0,0	4,1	18,7	50,9	0,2	0,6	0,4	0,0	1,4	0,8	0,2	191,2	16,8	115,7	0,0	25,2		
990937	42,5	4,0	28,9	1,7	0,1	22,9	6,2	8,1	0,4	5,3	3,2	41,1	0,3	1,1	0,6	29,9	1,3	5,8	0,2	187,3	11,8	96,7	0,3	34,1		
990938	43,5	3,3	28,7	2,0	0,1	18,3	6,9	10,5	0,5	7,3	3,7	83,0	0,5	1,6	0,8	27,6	1,2	5,9	0,2	108,9	9,9	80,4	0,5	43,8		
990940	45,5	3,3	12,0	0,4	0,0	7,1	5,2	7,5	0,1	1,8	5,1	18,0	0,2	0,6	0,3	35,3	1,5	1,3	0,1	55,7	10,1	69,0	0,1	10,9		
990941	46,5	3,6	14,4	0,8	0,0	20,2	10,0	17,7	0,3	4,0	5,1	13,0	0,4	0,2	0,6	0,3	26,1	1,5	2,9	0,4	143,0	16,8	152,2	0,4	23,2	
990942	47,5	3,3	24,8	0,7	0,2	12,9	4,6	7,5	0,2	3,8	5,7	132,0	0,4	1,4	0,7	33,1	1,5	2,3	0,1	77,2	7,8	63,7	0,3	23,4		
990943	48,5	3,6	9,3	0,9	0,3	11,3	11,4	21,1	0,2	2,4	2,7	11,3	0,4	0,5	0,2	30,6	1,5	3,5	0,5	56,1	15,7	159,6	0,2	14,9		
990944	49,5	4,4	3,2	0,1	0,0	0,0	0,0	8,6	0,0	0,3	4,8	0,0	0,0	0,0	0,1	55,6	2,2	0,4	0,0	0,0	0,0	83,9	0,0	2,3		
990945	50,5	3,5	22,2	1,1	0,2	19,9	7,5	11,6	0,4	4,4	4,0	26,3	0,3	1,0	0,5	26,7	1,6	4,2	0,4	148,6	11,6	103,2	0,4	25,1		
990947	52,5	3,3	25,2	1,3	0,1	15,9	5,9	10,3	0,4	6,1	4,4	75,4	0,3	1,2	0,6	33,3	1,4	4,9	0,2	140,7	12,8	91,3	0,4	34,9		
990948	53,5	3,6	23,5	1,5	0,2	16,6	4,8	8,1	0,3	3,8	2,8	16,8	0,2	1,1	0,5	23,3	1,4	4,8	0,5	142,7	9,0	87,4	0,4	25,4		
990949	54,5	4,2	10,2	0,7	0,2	8,7	6,3	11,7	0,1	1,9	2,3	7,0	0,2	0,4	0,2	33,1	1,3	2,9	0,5	76,6	9,7	116,8	0,1	12,4		
990950	55,5	3,5	31,1	1,9	0,1	24,9	7,0	11,0	0,4	8,0	3,4	80,1	0,2	1,2	0,6	32,9	1,2	7,5	0,2	230,2	14,8	117,3	0,5	50,3		
990951	56,5	3,7	32,9	1,0	0,2	20,1	5,8	10,2	0,3	4,2	4,5	20,6	0,2	1,1	0,5	26,9	1,5	3,4	0,4	172,3	10,2	102,0	0,4	25,5		
990952	57,5	3,3	32,1	1,1	0,0	13,5	4,0	6,0	0,3	5,8	2,3	24,9	0,2	1,1	0,5	30,9	1,4	6,5	0,3	169,7	9,8	83,0	0,3	33,7		
990954	59,5	0,3	23,2	0,2	0,1	5,9	13,3	9,0	0,3	5,6	16,2	63,8	1,0	0,4	0,8	28,1	1,1	4,8	0,2	123,5	11,6	74,4	0,5	44,3		
990955	60,5	3,2	27,6	1,6	0,1	21,3	7,7	10,0	0,4	8,2	4,3	67,9	0,4	1,4	0,8	28,1	1,1	4,8	0,2	123,5	11,6	74,4	0,5	44,3		
990957	62,5	3,7	23,2	0,6	0,4	20,2	17,6	11,7	0,4	5,1	6,9	8,0	0,2	0,3	0,4	22,2	1,1	2,1	0,9	163,4	34,5	101,1	0,4	29,7		
990958	63,5	3,3	30,1	2,1	0,1	22,9	5,6	9,4	0,6	9,0	4,6	61,2	0,3	1,7	0,9	24,2	1,1	5,4	0,2	187,3	10,3	75,5	0,6	50,1		
990959	64,5	3,5	25,4	0,9	0,1	20,5	5,9	9,2	0,3	4,2	5,4	34,6	0,2	1,0	0,5	28,7	1,5	3,0	0,3	191,1	11,7	98,5	0,4	27,0		
990960	65,5	3,7	20,2	0,8	0,1	14,5	4,6	9,0	0,3	3,0	4,5	24,5	0,2	0,9	0,4	20,3	1,8	2,8	0,3	147,4	10,4	97,7	0,4	17,5		

Problemnummer	Trübe cm	SiO2 %	TiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	LOI %	Sturness %	Al %	Si %	V %	Cr %	Cs %	Ni %	Zn %	Ga %	Rb %	Sr %	Y %	Zr %	Nb %	Mo %	Th %	Pb %	U %	La %	Ce %	Nd %	Ba %	Ta %	Hf %	Cu %
9999999	0.5	59.4	0.8	14.3	7.1	0.4	1.4	1.0	2.6	0.5	0.5	11.4	60.5	52.7	91	83	140	21	109	383	79	153	94	32	278	11	-	383	3	58	43	38	565	-	6	172
9999998	1.5	58.9	0.8	13.8	7.0	0.4	1.4	1.0	2.6	0.5	0.5	11.5	60.0	52.4	91	112	129	19	91	379	21	134	84	32	278	11	-	370	5	59	43	38	565	-	6	172
9999997	2.5	60.0	0.8	13.8	7.0	0.4	1.4	1.0	2.6	0.5	0.5	11.5	60.0	52.4	91	112	129	19	91	379	21	134	84	32	278	11	-	370	5	59	43	38	565	-	6	172
9999996	3.5	60.4	0.8	13.5	6.9	0.4	1.4	1.0	2.6	0.5	0.5	11.9	60.8	52.8	91	81	125	20	102	379	20	129	91	31	295	20	-	396	7	49	27	22	526	-	5	140
9999995	4.5	60.5	0.8	13.1	6.9	0.5	1.4	1.0	2.6	0.5	0.4	11.1	60.8	52.7	5	71	108	25	83	390	9	95	78	25	205	19	0	330	9	70	48	30	389	-	6	165
9999994	5.5	72.9	0.8	9.4	5.1	0.5	1.4	1.5	1.5	0.5	0.3	6.7	59.5	52.6	6	54	109	15	64	320	7	72	60	27	341	12	-	263	3	67	69	36	361	-	8	188
9999993	6.5	70.8	0.8	9.4	5.1	0.5	1.4	1.5	1.5	0.5	0.3	6.9	60.4	51.8	13	63	122	16	71	229	30	77	69	24	240	17	-	263	3	62	32	33	266	-	7	129
9999992	7.5	71.5	0.8	9.8	5.2	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999991	8.5	70.1	0.7	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999990	9.5	68.1	0.7	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999989	10.5	66.1	0.7	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999988	11.5	64.1	0.7	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999987	12.5	62.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999986	13.5	60.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999985	14.5	58.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999984	15.5	56.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999983	16.5	54.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999982	17.5	52.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999981	18.5	50.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999980	19.5	48.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999979	20.5	46.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999978	21.5	44.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999977	22.5	42.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999976	23.5	40.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999975	24.5	38.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999974	25.5	36.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999973	26.5	34.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999972	27.5	32.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999971	28.5	30.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999970	29.5	28.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999969	30.5	26.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999968	31.5	24.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999967	32.5	22.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999966	33.5	20.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999965	34.5	18.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999964	35.5	16.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999963	36.5	14.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999962	37.5	12.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999961	38.5	10.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999960	39.5	8.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999959	40.5	6.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5	60	41	28	300	-	7	47
9999958	41.5	4.4	0.6	9.8	5.1	0.5	1.4	1.5	1.6	0.5	0.3	7.0	60.1	52.5	9	66	124	16	64	231	19	81	73	29	288	15	-	277	5							

Probennummer	Teufe (cm)	TC (%)	TS (%)	TOC (%)	TH (%)	10^{-6} SiV	Trocken-substanz (%)	K (%)	F (%)	V (%)	W (%)	H (%)	O (%)	Extraktgehalt (g/kg)	Probennummer	266/204	267/204	268/204	269/204	270/204	
991329	0,5	4,9	0,1	3,3	0,4	63,18	40,6	833	410	90	64	167	282	1646	990896	18,40	15,62	38,46	1,178	267/204	0,406
991330	1,5	4,7	0,1	3,9	0,4	65,63	41,2	471	118	10	20	137	49	804	990911	18,32	15,62	38,37	1,173	267/204	0,407
991331	2,5	5,1	0,1	4,2	0,5	68,60	41,2	762	404	60	78	234	14	1632	990923	18,26	15,62	37,79	1,169	267/204	0,413
991332	3,5	5,7	0,1	4,3	0,5	78,56	40,7	1052	459	81	170	341	59	2163	990931	18,18	15,54	37,95	1,170	267/204	0,411
991333	4,5	7,9	0,1	6,8	0,5	86,23	37,1	1372	398	97	168	292	71	2388	990934	18,44	15,70	36,72	1,174	267/204	0,406
991334	5,5	7,6	0,1	6,8	0,5	89,17	36,2	1308	538	77	135	442	192	2692	990939	18,41	15,66	36,64	1,176	267/204	0,405
991336	6,5	4,1	0,1	3,0	0,3	111,66	47,5	220	963	18	95	165	61	1512	990954	18,28	15,53	37,77	1,177	267/204	0,411
991336	7,5	5,7	0,1	5,0	0,5	80,26	44,3	369	1387	54	108	342	63	2304	990963	18,18	15,44	37,59	1,178	267/204	0,411
991337	8,5	6,6	0,1	5,8	0,5	78,56	42,0	1396	456	86	105	342	70	2456	990966	18,18	15,54	37,74	1,170	267/204	0,412
991338	9,5	6,8	0,1	4,7	0,5	77,26	40,1	1636	471	99	99	157	446	901	990972	18,13	15,45	37,50	1,174	267/204	0,412
991339	10,5	4,3	0,1	3,7	0,4	66,43	46,7	414	124	36	54	145	27	801	993104FS	18,46	15,67	36,58	1,178	267/204	0,406
991340	11,5	3,7	0,1	3,2	0,4	67,06	49,3	760	198	55	55	134	37	1240	993104T	18,43	15,67	36,51	1,177	267/204	0,407
991341	12,5	5,2	0,1	3,6	0,4	66,63	47,1	1023	212	61	39	167	63	1563	993106FS	18,47	15,70	37,75	1,176	267/204	0,416
991342	13,5	5,9	0,1	5,1	0,4	99,54	44,9	1143	257	43	93	207	71	1814	993106T	18,41	15,63	38,47	1,178	267/204	0,406
991343	14,5	5,9	0,1	5,1	0,5	106,76	45,6	923	173	71	77	202	36	1482	993110FS	18,16	15,49	37,52	1,173	267/204	0,413
991344	15,5	3,7	0,0	2,7	0,3	88,20	52,8	644	129	25	50	139	10	995	993110T	17,99	15,43	37,44	1,166	267/204	0,412
991345	16,5	3,5	0,0	3,1	0,3	84,36	52,9	667	136	66	47	158	19	981	993113FS	18,10	15,48	37,45	1,169	267/204	0,413
991346	17,5	3,7	0,0	3,3	0,3	89,68	53,1	536	77	5	10	29	24	679	993113T	18,21	15,67	37,60	1,170	267/204	0,414
991347	18,5	4,0	0,0	3,0	0,3	117,39	53,7	763	138	45	49	108	49	1143	993115FS	18,27	15,60	37,93	1,171	267/204	0,411
991348	19,5	2,5	0,0	1,8	0,2	133,10	61,0	252	171	8	33	20	16	500	993115T	18,38	15,67	38,67	1,173	267/204	0,405
991349	20,5	1,9	0,0	1,7	0,1	141,72	62,1	375	69	11	22	14	108	699	Neue Hofnung	18,39	15,64	38,37	1,176	267/204	0,408
991350	21,5	3,0	0,0	2,8	0,2	122,09	55,8	606	152	40	40	91	5	994	Wohlfaet	18,38	15,60	38,36	1,178	267/204	0,407
991351	22,5	3,5	0,0	2,8	0,2	124,18	56,5	603	122	65	30	101	13	924	Silberberg	18,41	15,63	38,38	1,178	267/204	0,407
991352	23,5	3,3	0,0	2,6	0,3	120,71	56,8	403	62	33	43	109	43	692							
991353	24,5	5,0	0,1	3,8	0,4	109,77	47,1	1072	237	92	86	204	26	1717							
991354	25,5	4,7	0,1	3,7	0,3	112,56	50,1	678	283	44	67	139	6	1217							
991355	26,5	4,0	0,1	3,5	0,3	120,96	53,5	742	141	30	15	86	0	1015							
991356	27,5	3,1	0,0	2,6	0,2	132,15	56,6	658	144	41	53	111	37	1045							
991357	28,5	4,7	0,1	4,0	0,4	91,11	47,7	706	373	35	109	204	10	1438							
991358	29,5	5,7	0,1	5,2	0,5	88,36	45,7	1113	261	43	70	183	0	1670							
991359	30,5	5,6	0,1	4,7	0,5	67,12	45,8	1092	347	35	133	329	12	1946							
991360	31,5	5,5	0,1	4,5	0,4	86,26	45,2	1080	303	57	69	229	0	1737							
991361	32,5	5,3	0,1	4,2	0,4	89,32	46,7	968	237	45	71	128	0	1449							
991362	33,5	5,2	0,1	4,1	0,4	86,54	46,7	979	248	34	117	262	14	1665							
991363	34,5	5,0	0,1	3,9	0,4	83,46	46,9	966	250	40	131	244	17	1648							
991364	35,5	5,7	0,1	4,8	0,5	84,07	44,6	1274	317	67	171	384	24	2238							
991365	36,5	4,6	0,1	3,6	0,4	83,17	46,8	668	307	34	119	188	0	1216							
991366	37,5	4,8	0,1	3,9	0,4	91,80	49,7	775	219	26	73	185	0	1278							
991367	38,5	4,2	0,1	3,4	0,3	96,71	51,6	670	173	21	37	136	0	1037							
991368	39,5	4,0	0,1	3,2	0,3	92,91	52,7	610	244	29	73	122	54	1132							
991369	40,5	4,6	0,1	3,8	0,4	96,32	49,4	696	170	22	22	133	0	1044							
991370	41,5	4,6	0,1	3,7	0,3	99,30	49,5	681	129	17	17	78	60	983							
991371	42,5	4,4	0,1	3,9	0,3	107,62	54,3	764	136	28	45	97	0	1091							

Tabelle 9: Bleisotope ausgewählter Proben der Ufftalopene, ihres Einzugsgebietes und umgebender Lagerstätten.

Tabelle 8: Organische Elementar-Parameter, magnetische Suszeptibilität, Extraktzusammensetzung U06.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von PD Dr. Lorenz Schwark betreut worden.